

**PHOTOOXYGENIERUNG
VON ALKENEN UND ALLENEN
SENSIBILISIERT DURCH
9.10-DICYANANTHRACEN**

Albert Schnatterer



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554824_0015

PHOTOOXYGENIERUNG VON ALKENEN UND ALLENEN
SENSIBILISIERT DURCH 9.10-DICYANANTHRACEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Albert Schnatterer

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 6.6.1986

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit zwischen Juli 1982 und November 1985.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für die mir erwiesene Unterstützung, für seine Anregungen und Ratschläge und für seinen Einsatz zur Förderung dieser Arbeit.

Nachstehenden Personen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich an dieser Stelle:

- allen voran Frau Probst für die langfristige Mitarbeit bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten;
- meinen Kollegen im Arbeitskreis;
- Herrn Schulz und Frau Schwarz für die Anfertigung der Elementaranalysen;
- Herrn Seidel für die Aufnahme der Massenspektren;
- den Damen und Herren des physikalischen Labors für die zuverlässige Anfertigung der Spektren, insbesondere dem Leiter, Herrn Huber, der mir bei apparativen Problemen am Gaschromatographen hilfreich zur Seite stand;
- meinen Forschungspraktikanten Herrn S. Held und Herrn J. Ortner;
- Herrn Dipl. Chemiker G. Utschik für die Messung der Oxidationspotentiale;
- Frl. E. Schnatterer für die gewissenhafte Reinschrift dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	
1.	Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff	3
2.	Photooxygenierung via Singulett-Sauerstoff	5
2.1.	Darstellung von Singulett-Sauerstoff	5
2.2.	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff	5
3.	Photosensibilisierter Elektronen-Transfer	7
4.	Photooxygenierung via Elektronen-Transfer	8
4.1.	Reaktionen von Sauerstoff mit Radikalkationen	8
4.2.	Photooxygenierung von Olefinen mit Cyanaromaten als Sensibilisatoren	10
5.	Problemstellung	12
II.	Photooxygenierung von Alkenen sensibilisiert durch 9.10-Dicyan-anthracen. Konkurrierende Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von cis- und trans- α, α' -Dimethylstilben	15
1.	Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten und (+)-Limonen	15
2.	Photooxygenierung von cis- und trans- α, α' -Dimethylstilben	18
2.1.	Sensibilisierung durch RB in MeCN bzw. TPP in CCl_4	18
2.2.	Sensibilisierung durch DCA in CCl_4	18
2.3.	Sensibilisierung durch DCA in MeCN	19
3.	Fluoreszenzlöschung von DCA in CCl_4 und MeCN	27
3.1.	Messung der Fluoreszenzlöschung	27
3.2.	Mechanismus der Fluoreszenzlöschung	31
3.2.1.	Exciplexbildung	31
3.2.2.	Elektronen-Transfer	32
4.	DCA-sensibilisierte cis/trans-Isomerisierung der α, α' -Dimethylstilbene	36
5.	Mechanismus zur Bildung der Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukte	38
6.	Kinetik der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung	42
6.1.	Formale Kinetik	42
6.2.	Kinetische Ergebnisse	47
6.3.	Reaktionsgeschwindigkeit und Quantenausbeute	50
7.	Zusammenfassung	55

III.	Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von 1.1-disubstituierten Alkenen - Bildung von 1.2-Dioxanen	
	Einführung	57
1.	1.2-Dioxane durch DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Alkenen	59
1.1.	Photooxygenierung von elektronenreichen 1.1-Diarylethylenen	59
1.2.	Photooxygenierung von 1.1-Diphenylethylen	61
1.3.	Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol	62
2.	Mechanismus der Dioxanbildung	63
2.1.	Fluoreszenzlöschung von DCA unter Elektronen-Transfer	63
2.2.	Quantenausbeuten	65
2.3.	Diskussion des Reaktionsmechanismus	66
2.4.	Trans-1.2 - Di(carbazol-9-yl)cyclobutan als Zwischenstufe bei der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol	69
2.5.	Bedingungen für einen Kettenmechanismus	70
3.	Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der 1.2-Dioxane	72
4.	Hydrierung der 1.2-Dioxane	76
5.	Oxidative Dimerisierung von 1.1-Diarylethylenen zu Tetraarylbutadienen auf dem Weg über die Dioxanbildung	77
IV.	Photooxygenierung von Allenen	
	Einführung	79
1.	Elektronen-Transfer-Photooxygenierung phenylsubstituierter Allene	81
1.1.	Ergebnisse der DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen	
1.1.1.	Acetonitril als Lösungsmittel	81
1.1.2.	Aceton als Lösungsmittel	82
1.2.	Charakterisierung der Dihydroperoxyketone	85
1.3.	Bildung eines Addukts mit Aceton bei der Photooxygenierung von Methyltriphenylallen in Aceton/MeCN/t-Bu-DCA	88
1.4.	Mechanismus der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung phenylsubstituierter Allene	93
1.4.1.	Hinweise auf einen Elektronen-Transfer-Mechanismus	93

1.4.2.	Addition von Nukleophilen an die allenische Doppelbindung	94
1.4.2.1.	Addition von Methanol und Wasser	94
1.4.2.2.	Pyridin-N-oxid als Nukleophil	98
1.4.3.	Bildung der Photooxygenierungsprodukte	101
1.5.	Zerfall der Dihydroperoxyketone	110
1.5.1.	Thermischer Zerfall	110
1.5.2.	Basenkatalysierter Zerfall	111
1.5.3.	Zerfall unter Chemilumineszenz	114
1.5.4.	Mechanismus der Chemilumineszenz beim basenkatalysierten Zerfall der Dihydroperoxyketone	116
1.6.	Reduktion der Dihydroperoxyketone	121
2.	Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Allenen Einführung	123
2.1.	Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor	123
2.2.	Tetramethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor	125
2.3.	Trimethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor	127
2.4.	1.1-Dimethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor	129
2.5.	Mechanismus der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung von Allenen	131
2.6.	Relative Reaktivität alkylsubstituierter Allene gegenüber Singulett-Sauerstoff	136
2.7.	Abschließende Betrachtung	140
V.	Cyanaromaten als Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren	142
1.	t-Bu-Dicyananthracen und Dicyanperylen als weitere Beispiele	142
2.	Spektroskopische und elektrochemische Daten wichtiger Ver- treter	145
VI.	Experimenteller Teil	148
1.	Allgemeines	148
1.1.	Physikalische Meßgeräte	148
1.2.	Die Belichtungsapparaturen	149
1.2.1.	Analytische Belichtungen	149
1.2.2.	Präparative Belichtungen	153
1.3.	Lösungsmittel	155

2.	Die Sensibilisatoren	155
3.	Fluoreszenzmessungen	159
4.	Photooxygenierung der Alkene	160
4.1.	Ausgangsmaterialien	160
4.2.	Photooxygenierung von Trimethylethylen und Limonen	161
4.3.	Photooxygenierung von cis- und trans- α, α' -Dimethylstilben	163
4.4.	Photooxygenierung von 1.1-Diarylethylenen	166
4.5.	Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol	171
4.6.	Hydrierung der 1.2-Dioxane	172
4.7.	Tetraarylbutadiene	174
5.	Reaktionen mit Allenen	176
5.1.	Ausgangsmaterialien	176
5.2.	DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen	181
5.2.1.	Isolierung und Charakterisierung der Produkte	181
5.2.2.	Analytik	187
5.	Zersetzung der Dihydroperoxyketone	188
5.4.	Addukte mit Nukleophilen	190
5.5.	Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Allenen	194
VII.	Zusammenfassung	199
VIII.	Literatur	203

I. Einleitung und Problemstellung

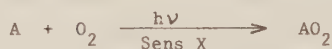
Sensibilisierte Photooxygenierungen werden seit fast 60 Jahren untersucht. Das erste Beispiel wurde im Jahr 1928 von Windaus und Brunken publiziert, die bei der Belichtung von Ergosterol in Gegenwart von Sauerstoff und eines Farbstoffs ein stabiles Peroxid isolierten (Lit. 1). Obwohl bereits 1930 Kautsky die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff bei sensibilisierten Photooxygenierungen postulierte (Lit. 2), fand sein Vorschlag erst Anfang der 60er Jahre allgemeine Anerkennung (Lit. 3). Aufbauend auf Schencks Pionierarbeiten über sensibilisierte Photooxygenierungen (Lit. 4), begannen von da an eine Vielzahl von Untersuchungen zur präparativen Nutzung und zum Mechanismus der Singulett-Sauerstoff-Reaktion mit organischen Substraten (Lit. 5,6). Spezifische Kriterien zum Nachweis der Beteiligung von Singulett-Sauerstoff bei sensibilisierten Photooxygenierungen wurden erarbeitet. Wichtig war insbesondere die Abgrenzung gegenüber der unter diesen Bedingungen häufig ebenfalls ablaufenden Autoxidation (Lit. 5,7).

Durch die Entdeckung, daß sensibilisierte Photooxygenierungen unter bestimmten Voraussetzungen auch über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen können, zum Teil unter Beteiligung von Superoxid O_2^- als der oxygenierenden Spezies, wurde das Gebiet der Photooxygenierungen auf eine breitere Basis gestellt (Lit. 8,9).

Das Interesse an Photooxidationen reicht weit über die Erforschung rein chemischer Phänomene hinaus. Besonders hervorgehoben sei hier die Untersuchung des Photodynamischen Effekts, woraus sich die Fragestellung über die Reaktionen von Zellbausteinen unter den Bedingungen der Photooxygenierung ergibt (Lit. 10). Unter diesem Aspekt läßt sich auch die lichtbedingte Krebsentstehung diskutieren (Lit. 11). Als Beispiele für eine mögliche Beteiligung von Singulett-Sauerstoff seien genannt: Mitwirkung bei der Bildung des photochemischen Smogs (Lit. 12) und Einsatz von Singulett-Sauerstoff in der Krebstherapie (Lit. 13).

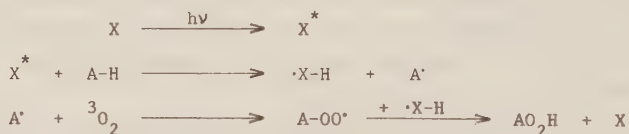
Die Aufgabe des organischen Chemikers bei der Erforschung dieses Themenkomplexes besteht darin: 1.) die wirksamen Photooxygenierungsmechanismen an Hand einfacher Modellverbindungen aufzuklären und 2.) Unterscheidungsmerkmale und damit Identifikationsmöglichkeiten der einzelnen Mechanismen herauszuarbeiten.

Photosensibilisierte Oxygenierungen organischer Akzeptoren nach der allgemeinen Gleichung

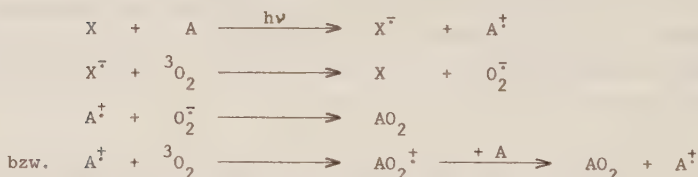


lassen sich in zwei Hauptreaktionen unterteilen (Lit. 5). Reaktionen vom Typ I erfolgen nach primärer Aktivierung des Akzeptors durch H-Abstraktion oder durch Elektronenübertragung vom Akzeptor auf den Sensibilisator über einen radikalischen Mechanismus unter Beteiligung von 3O_2 oder O_2^- . Bei Typ II Reaktionen tritt dagegen Singulett-Sauerstoff 1O_2 als reaktive Spezies auf, welche durch Energieübertragungen von einem angeregten Sensibilisator X auf 3O_2 entsteht.

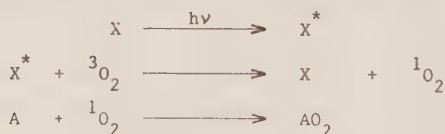
Typ I:



oder:



Typ II:



I.1. Elektronische Zustände von molekularem Sauerstoff

Anwendung der LCAO-MO Methode zur elektronischen Beschreibung des Sauerstoffmoleküls ergibt für den Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration: $O_2 \rightarrow (\sigma\text{-Elektronen}) (\pi_y)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y^*)^1 (\pi_x^*)^1$, (Abb.1).

Die antibindenden π_x^* und π_y^* Orbitale sind entartet, deshalb muß nach der Hund'schen Regel der Grundzustand ein Triplett darstellen.

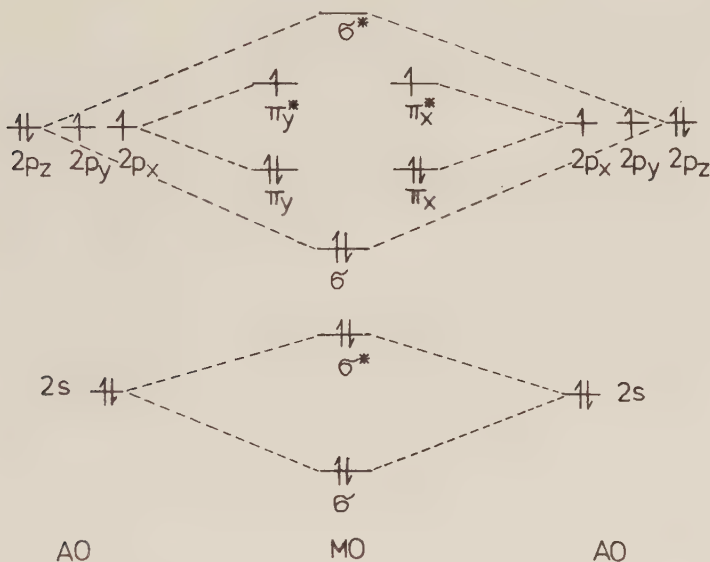
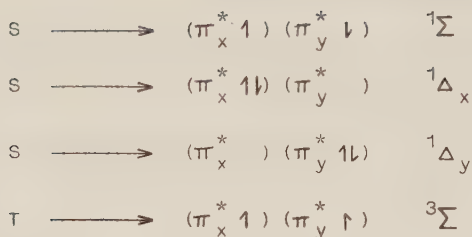
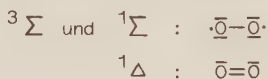


Abb. 1: Linearkombination der Sauerstoff-Atomorbitale zu den O_2 Molekülorbitalen; Elektronenkonfiguration von O_2 im Grundzustand.

Von den elektronisch angeregten Zuständen interessieren uns nur die, die durch die unterschiedliche Besetzungsmöglichkeiten der π_x^* und π_y^* Orbitale durch die beiden äußersten Elektronen entstehen. Neben dem Triplet-Grundzustand ergeben sich somit 3 angeregte Singulett-Zustände (Lit. 14):



Diesen Zuständen entsprechen folgende Lewis Strukturen:



Die π -Elektronenverteilung der ${}^1\Delta$ -Zustände erinnert an Ethylen. Die ${}^1\Delta_x$ - und ${}^1\Delta_y$ -Zustände sind in der 0-ten Näherung entartet. Diese Entartung wird bei der Annäherung eines Reaktionspartners aufgehoben (Lit. 15).

Für die in Lösung stattfindenden Reaktionen des angeregten Sauerstoffs ist der ${}^1\Delta$ -Sauerstoff verantwortlich, da der Übergang ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Delta$ wegen der Erhaltung der Spinmultiplizität mit hoher Wahrscheinlichkeit abläuft. Dagegen hat der ${}^1\Delta$ -Sauerstoff wegen des spin- und symmetrieverbotenen Übergangs in den Grundzustand eine um den Faktor $10^5 - 10^8$ längere Lebensdauer. Die relative energetische Lage der angeregten Zustände kann der Tabelle 1 entnommen werden.

Tab. 1: Relative Energien und Lebensdauern der energieärmsten Elektronenkonfigurationen des O_2 -Moleküls (Lit. 16 - 18).

Zustand	Relative Energie (kcal/Mol)	Lebensdauer (sek.)	
		Gasphase	Lösung
${}^1\Sigma$	37,7	7-12	10^{-11}
${}^1\Delta_x \quad {}^1\Delta_y$	22,6	2700	$10^{-6}-10^{-3}$
${}^1\Sigma$	0	∞	∞

I.2. Photooxygenierung via Singulett-Sauerstoff

I.2.1. Darstellung von Singulett-Sauerstoff

Die direkte photochemische Anregung von Sauerstoff gelingt wegen des geringen Absorptionsvermögens von O_2 merklich nur bei Anwendung von Lasern (Lit. 19). Singulett-Sauerstoff läßt sich aber durch eine Reihe physikalischer und chemischer Methoden darstellen. Die fünf gängigen Verfahren sind:

- (1) Mikrowellenentladung von Gasen wie O_2 , CO_2 , N_2O oder NO (Lit. 20);
- (2) Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid (Lit. 21);
- (3) Thermolyse von Phosphinozoniden (Lit. 22);
- (4) Thermolyse von Endoperoxiden (Lit. 23);
- (5) Energieübertragung von elektronisch angeregten Sensibilisatormolekülen auf O_2 (Lit. 24).

Von diesen Methoden ist die Energieübertragung auf O_2 am bedeutendsten, da sie experimentell leicht durchführbar ist und wenig Beschränkungen unterliegt. Als Sensibilisatoren eignen sich Xanthen- und Thiazinfarbstoffe, Porphyrine und aromatische Kohlenwasserstoffe.

I.2.2. Reaktionen von Singulett-Sauerstoff

In Lösung läßt sich Singulett-Sauerstoff 1O_2 an seiner spezifischen Reaktionsweise, die zur Bildung ganz charakteristischer Produkte und Produktverteilungen führt, erkennen (Lit. 7).

Die Reaktivität des molekularen Singulett-Sauerstoffs ist geprägt von schwach elektrophilem Charakter.

Mit cis-1,3-Dienen reagiert 1O_2 in einer der Diels-Alder-Reaktion analogen Weise unter Bildung von Endoperoxiden (Lit. 25). Bei elektronenreichen oder sterisch stark gehinderten Olefinen besteht die Möglichkeit der stereospezifischen [2+2] - Cycloaddition an die Doppelbindung, wobei Dioxetane entstehen (Lit. 26,27). Die Dioxetane sind im allgemeinen thermisch recht labil und zerfallen unter C-C- und O-O-Bindungsspaltung in die Carbonylfragmente. Am besten untersucht ist die En-Reaktion von

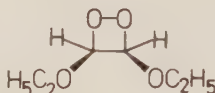
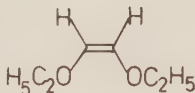
$^1\text{O}_2$ mit Olefinen, die allylständige Wasserstoffatome tragen (Lit. 28). In dieser von Schenck 1943 entdeckten Reaktion kommt es durch Abstraktion eines allylständigen H-Atoms unter gleichzeitiger Doppelbindungsverschiebung zur Bildung von Hydroperoxiden (Lit. 4b).

[4+2]-Cycloaddition



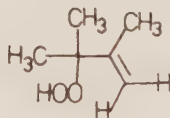
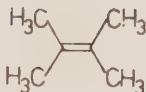
(Lit.29)

[2+2]-Cycloaddition



(Lit.26a)

En-Reaktion

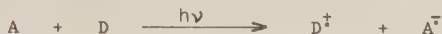


(Lit.30)

Prinzipiell bieten alle elektronenreichen Verbindungen wie Amine, Sulfide und Alkoholate geeignete Reaktionszentren für Singulett-Sauerstoff.

I.3. Photosensibilisierter Elektronen-Transfer

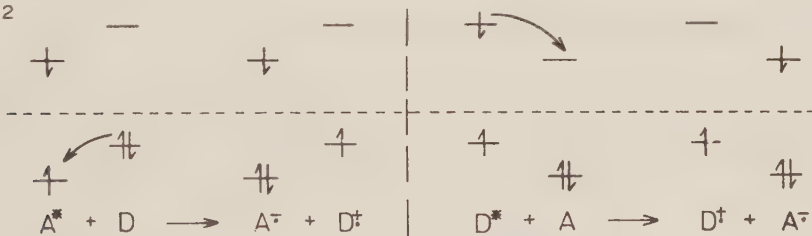
Unter den verschiedenen Typen photochemischer Reaktionen ist der Elektronen-Transfer einer der verbreitetsten. Elektronenübertragungsprozesse von einem Donor D auf einen Akzeptor A sind Ausgangspunkt zahlreicher organischer Photoreaktionen.



Ein solcher Prozeß kann nach Anregung des Donors, des Akzeptors oder eines Donor/Akzeptor-Komplexes erfolgen.

Elektronisch angeregte Moleküle unterscheiden sich von den jeweiligen Molekülen im Grundzustand unter anderem in ihrem erhöhten Oxidations- und Reduktionsvermögen. In der Gasphase gilt für ein angeregtes Teilchen: die Ionisierungsenergie ist um die Anregungsenergie erniedrigt, während die Elektronenaffinität um denselben Betrag erhöht ist. Auf diese Weise werden Elektronenübergänge möglich, die im Grundzustand stark endotherm wären. In der Abb. 2 sind die energetischen Verhältnisse in einer einfachen Grenzoritalbetrachtung plausibel dargestellt. Untersuchungen zum Mechanismus und zur Kinetik der photochemischen Elektronenübertragung wurden sehr eingehend von Weller durchgeführt, auf dessen Arbeiten hiermit verwiesen sei (Lit. 31).

Abb.2



Das angeregte Molekül muß in der Nettoreaktion nicht notwendigerweise eine Änderung erfahren. Es kann auch lediglich als Sensibilisator dienen. Von Bedeutung sind dabei spezifische, als Sensibilisator bezeichnete Verbindungen mit ausgeprägten Donor- oder Akzeptoreigenschaften, die im angeregten Zustand geeignete Grundzustandsmoleküle entweder zum Radikalkation oxidieren oder zum Radikalanion reduzieren können. Der

überwiegende Teil der bisherigen Arbeiten konzentriert sich auf Reaktionen mit Sensibilisatoren, die sich als Elektronenakzeptoren verhalten.

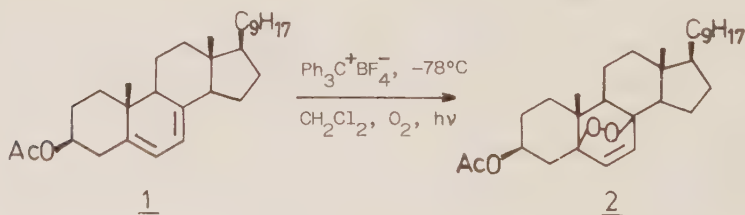
Die freien Radikationen werden nur in polaren Lösungsmitteln beobachtet, wo die Dissoziation des primär entstehenden Radikationenpaares durch Solvation begünstigt ist. Durch die zweifache Natur, einerseits Radikal andererseits Ion, ist die Reaktivität dieser Teilchen in Lösung bestimmt. Mehrere neuere Reviews geben einen Überblick über mechanistische und präparative Aspekte des photochemischen Elektronen-Transfers und dokumentieren das große Interesse an diesem Gebiet (Lit. 32,33,34).

I.4. Photooxygenierung via Elektronen-Transfer

In polaren Lösungsmitteln und wenn die energetischen Verhältnisse es erlauben, kommt es durch Wechselwirkung eines Olefins (oder Diens) mit einem angeregten Akzeptor, welcher die Funktion eines Sensibilisators hat, zum Elektronen-Transfer und damit zur Ausbildung eines Olefin-Radikalkations und des Radikalaniöns des Akzeptors. Ist Sauerstoff anwesend, so können Produkte auftreten, die das Ergebnis einer Oxygenierung des Olefins darstellen. Zwei Mechanismen sind Gegenstand der gegenwärtigen Diskussion. Der eine beinhaltet die Reaktion des Olefin-Radikalkations mit Superoxid $O_2^{\cdot-}$, der andere die Reaktion mit 3O_2 .

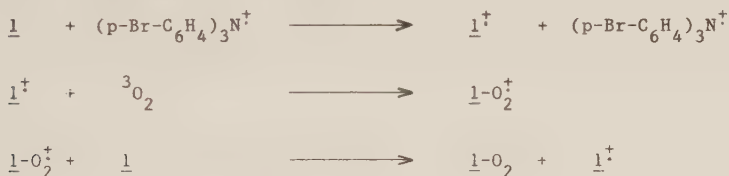
I.4.1. Reaktionen von Sauerstoff mit Radikalkationen

1972 berichtete Barton, daß die Belichtung von Ergosterylacetat 1 in CH_2Cl_2 bei $-78^\circ C$ in Gegenwart von Trityltetrafluoroborat und Sauerstoff in quantitativer Ausbeute das $5\alpha,8\alpha$ -Peroxid 2 ergab, welches mit dem von der Singulett-Sauerstoff-Reaktion identisch war (Lit. 35).



Weitere Untersuchungen zeigten, daß auch Lewis-Säuren die Addition von Sauerstoff an das 1.3-Diensystem von Ergosterylacetat katalysieren. Nicht-Übergangsmetall-Lewis-Säuren (BF_3 , SnCl_4 , SnJ_4 , SbF_5 etc.) sind dabei nur bei Belichtung wirksam, während Übergangsmetall-Lewis-Säuren (WCl_6 , VOCl_3 etc.) und Triarylamminium Radikalkationen, die einen oder mehrere elektronegative p-Substituenten tragen, effektive thermische Katalysatoren sind (Lit. 8, 36). Weitere Diene, die in Gegenwart dieser Katalysatoren mit Sauerstoff reagieren sind: u.a. α -Terpinen zu Askaridol, 1,1-Bicyclohexenyl und Tetraphenylpentadien zu den entsprechenden Endoperoxiden. Die allgemeine Anwendbarkeit stieß jedoch rasch auf Grenzen. So lassen sich z.B. 2.5-Dimethylfuran, Lumisterylacetat, 9,11-Dihydroergosterol, alles gute Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff, unter diesen Bedingungen nicht photooxygenieren (Lit.8).

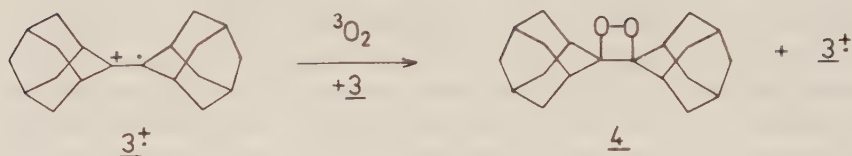
Tang schlug einen Kettenmechanismus für die Oxygenierung von Ergosterylacetat in Gegenwart von Tris-(p-bromphenyl)-Ammoniumyl-tetrafluoroborat vor (Lit. 37). Die Oxygenierung gelang ihm auch durch elektrolytische Oxidation des Diens in Gegenwart von Sauerstoff. Über coulometrische Messungen kam er auf eine minimale Kettenlänge von 10.



Dieser Mechanismus ist vermutlich auch bei den Trityl-Kation- und Lewis-Säure-katalysierten Oxygenierungen der oben genannten Diene wirksam (Lit. 33).

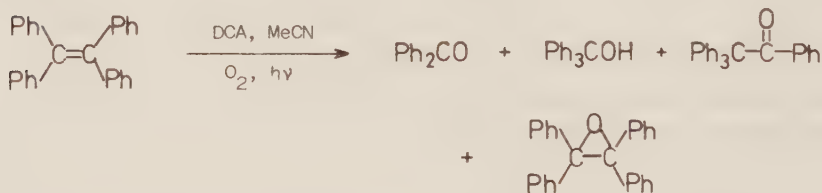
Die Addition von ${}^3\text{O}_2$ an Radikalkationen beschränkt sich nicht auf Diene. Das Adamantylidenadamantan-Radikalkation 3, welches entweder elektrochemisch oder mittels chemischer Oxidantien erzeugt werden kann, liefert, wie Clennan (Lit. 38) und Nelsen (Lit. 39) zeigen konnten, bei der Reaktion mit Sauerstoff über einen Kettenmechanismus in hoher Ausbeute das Dioxetan 4. Kettenlängen bis zu 800 wurden berichtet (Lit. 39b). Auch andere Olefine mit "geschützten" Alkylgruppen geben auf diesem Weg Dioxetane (Lit. 40). Mit dem Isopropylidenadamantan gelang so die

Darstellung des entsprechenden Dioxetans, obwohl zwei vinylständige Methylgruppen vorliegen (Lit. 39b).



1.4.2. Photooxygenierung von Olefinen mit Cyanaromaten als Sensibilisatoren

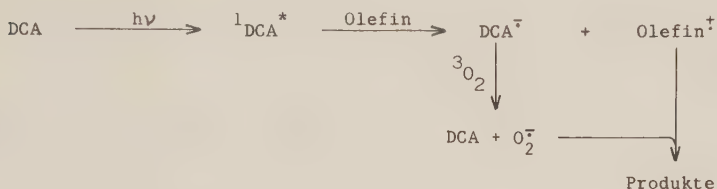
Die ersten Arbeiten über Elektronen-Transfer-Photooxygenierungen mit Cyanoaromaten als Sensibilisatoren stammen aus dem Arbeitskreis von Foote. Nach seinen Ergebnissen lassen sich eine Reihe von Alkenen, die keine Akzeptoren für Singulett-Sauerstoff sind, bei der Belichtung in Gegenwart von 9.10-Dicyanthracen (DCA) und Sauerstoff in polaren Lösungsmitteln rasch oxygenieren. Tetraphenylethylen wird auf diese Weise in MeCN als Lösungsmittel zu zwei Äquivalenten Benzophenon (57%), Triphenylmethanol (14%), Benzpinakolon (8%), Tetraphenylloxiran (15%) und geringfügige Mengen Benzaldehyd und Benzoesäure photooxygeniert (Lit. 9).



Ebenso geben cis- und trans-Stilben und 1.1.-Diphenylethylen unter diesen Belichtungsbedingungen überwiegend die entsprechenden Ketone als Spaltungsprodukte der C=C Doppelbindung.

Der Mechanismus, der von Foote für die DCA sensibilisierte Photooxygenierung von Olefinen vorgeschlagen wurde, beinhaltet Elektronen-Transfer vom Olefin auf das angeregte $^1\text{DCA}^*$ unter Bildung des Olefin-Radikalkations

und $\text{DCA}^\cdot$. Letzteres reagiert mit Sauerstoff in einem weiteren Elektronen-Transfer zu Superoxid $\text{O}_2^\cdot$ und DCA. Addition von $\text{O}_2^\cdot$ an das Radikalkation des Olefins liefert die oxygenierten Produkte. Das Primärprodukt, welches zur Bildung der Ketone führt, ist vermutlich ein Dioxetan, das unter den Belichtungsbedingungen nicht stabil ist.



Folgende experimentellen Ergebnisse stützen diesen Mechanismus:

- (1) Die Geschwindigkeitskonstanten für die Löschung von ${}^1\text{DCA}^*$ durch die Olefine korrelieren mit den Freien Energien für einen Elektronen-Transfer (Lit. 41).
- (2) Bei der Laserblitz-Photolyse des Systems trans-Stilben (TS)/DCA in MeCN konnten die Absorptionsspektren von $\text{DCA}^\cdot$ und TS^+ registriert werden (Lit. 42). Das ESR-Spektrum von $\text{DCA}^\cdot$ wurde während der Belichtung von DCA in Gegenwart verschiedener Olefine beobachtet (Lit. 43).
- (3) Die Anwesenheit leicht oxydierbarer Verbindungen wie 1.4-Dimethoxybenzol oder 1.2.4-Trimethoxybenzol verlangsamt die Photooxygenierung stark (Lit. 9).
- (4) Die $\text{DCA}^\cdot$ Absorption bei der Laserblitz-Photolyse verschwindet rasch in Gegenwart von Sauerstoff (42).
- (5) Benzochinon setzt die Geschwindigkeit der DCA sensibilisierten Photooxygenierung von trans-Stilben stark herab. Dies läßt sich durch Abfangen von $\text{O}_2^\cdot$ erklären (Lit. 44).
- (6) Stabilisierte Radikalkationen zeigen nur geringe Tendenz, mit ${}^3\text{O}_2$ zu reagieren, wohl aber mit $\text{O}_2^\cdot$ (Lit. 43).

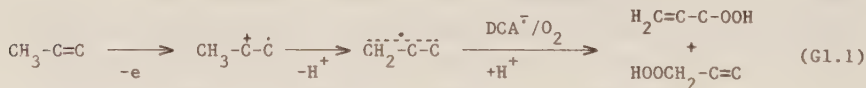
Insbesondere die letzten zwei Punkte machen einen Mechanismus unter Beteiligung von $\text{O}_2^\cdot$ wahrscheinlich.

I.5. Problemstellung

In dieser Arbeit sollten Beiträge zur weiteren Klärung des Mechanismus der durch DCA sensibilisierten Elektronen-Transfer-Photooxygenierung geleistet werden, insbesondere im Hinblick auf eine Abgrenzung gegenüber der Singulett-Sauerstoff-Reaktion. Außerdem wurde eine Ausdehnung der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung auf bisher diesbezüglich nicht untersuchte Substanzklassen angestrebt.

Folgende Überlegungen gingen voraus:

(1) Singulett-Sauerstoff kann mit Olefinen oder cis-Dienen in drei charakteristischen Reaktionsweisen reagieren: En-Reaktion, [4+2]-Cycloaddition und [2+2]-Cycloaddition. Seit die Bildung von [2+2] und [4+2]-Cycloadditionsprodukten auch über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus beobachtet wurde, wie wir in der Einleitung sahen, ist das Auftreten dieser Produkte nicht mehr länger ein sicheres Anzeichen für eine Singulett-Sauerstoff-Reaktion. Es taucht nun die Frage auf, ob auch die En-Reaktion über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen kann, etwa nach dem Mechanismus:

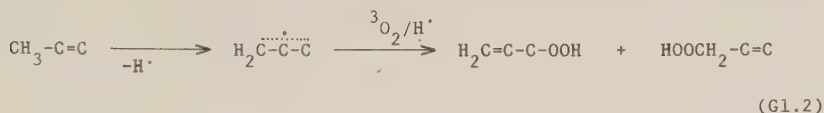


Um dieser Möglichkeit nachzugehen, sollten 2-Methyl-2-buten, Limonen und cis- und trans-Dimethylstilben mit Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren und ebenso mit DCA als Sensibilisator in CCl_4 wie in MeCN als Lösungsmittel photooxygeniert werden.

Die Dimethylstilbene eignen sich für diese Untersuchungen aus folgenden Gründen besonders gut: Von cis- und trans-Dimethylstilben ist zu erwarten, daß sie ebenso wie die elektronisch verwandten Stilbene mit $^1\text{DCA}^*$ zu Elektronen-Transfer fähig sind. Zudem dürfte im Falle einer En-Reaktion nur ein einziges En-Produkt entstehen.

Die Hydroperoxidbildung, wie sie in Gl.1 über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus formuliert wurde, ist aber ebenso über $^1\text{O}_2$ -Reaktion oder die Autoxidation möglich. Letztere wird durch H-Abstraktion durch

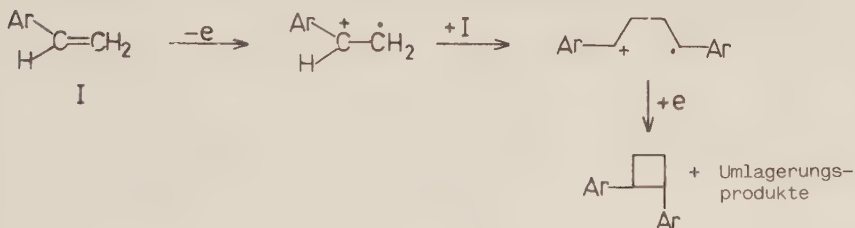
den Sensibilisator eingeleitet und verläuft dann analog der thermischen Autoxidation (Gl. 2).



Da die Reaktion von ${}^1\text{O}_2$ mit 2-Methyl-2-buten und insbesondere mit Limonen zur Bildung von Hydroperoxidgemischen in ganz charakteristischen Verteilungen führt, die zur Detektion von Singulett-Sauerstoff dienen und sich markant von den Produktverteilungen der Autoxidation unterscheiden (Lit. 45), sollten die DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen dieser Olefine darüber Klarheit verschaffen, ob mit DCA als Sensibilisator auch Bildung von Singulett-Sauerstoff und/oder H-Abstraktion auftritt.

Am Beispiel der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Dimethylstilbene in MeCN wird ein von Gollnick erarbeitetes Konzept zur Beschreibung der konkurrierenden Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung vorgestellt.

(2) Cyclodimerisierung von Olefinen über das Radikalkation wird u.a. bei elektronenreichen 1-Aryl- und 1,1-Diarylolefinen beobachtet (Lit. 46,47).



Beabsichtigt war nun, an einer Reihe von 1,1-Diarylethylenen und an N-Vinylcarbazol die DCA-sensibilisierte Cyclodimerisierung in Gegenwart von Sauerstoff zu untersuchen, in der Hoffnung, nicht nur das primär entstehende Radikalkation, sondern auch das dimere 1,4-Radikalkation mit ${}^3\text{O}_2$ bzw. O_2^- abfangen zu können.

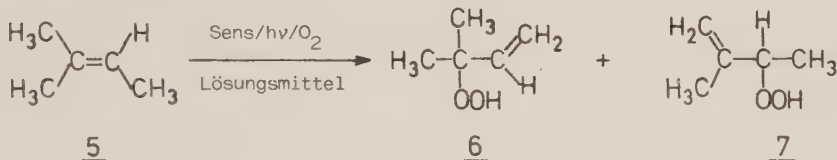
(3) Über die Photooxygenierung der Allene ist bisher nur wenig bekannt. Sie scheinen nur sehr mäßige $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren zu sein (Lit. 48,49). Diese Eigenschaft macht sie zu einer interessanten Verbindungsklasse für die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung. Untersuchungen der Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von phenyl- und alkylsubstituierten Allenen nehmen deshalb in dieser Arbeit einen großen Raum ein. Besonders eingegangen wird auf die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung phenylsubstituierter Allene.

II. Photooxygenierung von Alkenen sensibilisiert durch 9.10-Dicyananthracen. Konkurrierende Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxyge- nierung von cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben.[§]

II.1. Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten und (+)-Limonen

2-Methyl-2-buten und (+)-Limonen wurden erst in Gegenwart typischer Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren wie Bengalrosa (RB) und Tetraphenylporphin (TPP) und dann in Gegenwart von 9.10-Dicyananthracen (DCA) belichtet.

Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten 5 liefert als einzige Produkte die Hydroperoxide 6 und 7, welche an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden konnten.



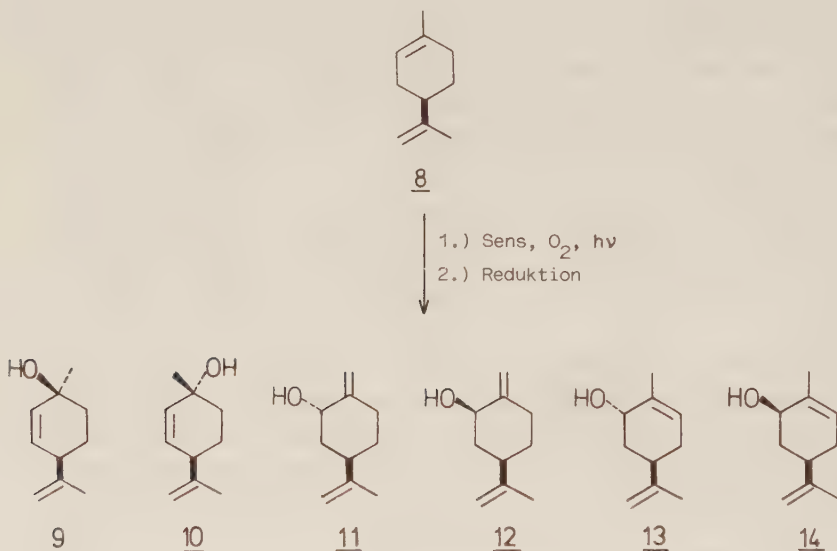
Nach der Reduktion der Hydroperoxid-Mischung mit Na₂SO₃ in MeOH/H₂O zu den entsprechenden Allylalkoholen wurde die Produktverteilung gaschromatographisch bestimmt. Die Tabelle 2 zeigt die Unabhängigkeit der Produkte wie der Produktverhältnisse vom Lösungsmittel und der Lösungsmittelpolarität.

Tab. 2: Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten 5
bei 13°C (vgl. Lit. 24)

Sensibilisator	Lsgm.	<u>6</u> (%)	<u>7</u> (%)
RB	MeCN	55	45
TPP	CCl ₄	54	46
DCA	MeCN	51	49
DCA	CCl ₄	54	46

§ Das Kapitel II lehnt sich eng an die Arbeit "9.10-Dicyanoanthracene-Sensitized Photooxygenation of α,α' -Dimethylstilbenes; Mechanism and Kinetics of the Competing Singlet Oxygen and Electron Transfer Photooxygenation Reactions", K. Gollnick, A. Schnatterer (Lit. 50).

Photooxygenierung von (+)-Limonen 8 und darauf folgende Reduktion des Hydroperoxidgemisches mit Na_2SO_3 gibt die Allylkohole 9-14 als die einzigen Produkte. Wiederum ist die gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung unabhängig vom Sensibilisator und vom Lösungsmittel (Tab.3).



Tab.3: Photooxygenierung von (+)-Limonen 8 bei 13°C

Sensibilisator	Lsgm.	(+)- <u>9</u>	(+)- <u>10</u>	(+)- <u>11</u>	(+)- <u>12</u>	(-)- <u>13</u>	(-)- <u>14</u>
TPP	CCl_4	39 ^a	12	20	20	7	2
DCA	CCl_4	39	12	20	20	7	2
DCA	MeCN	43	10	17	20	7	3
	MeOH ^b	17	18	--	--	34	31
RB	MeOH ^c	34	10	20	21	10	5

a) alle Zahlenwerte in %; b) Autoxidation, siehe Schenck et al. (Lit. 51);
die Racemate von 13 und 14 wird gebildet; c) Werte entnommen (Lit.24).

Das Konzept der DCA-sensibilisierten Elektronen-Transfer-Photooxygenierung wurde von Foote überzeugend an Olefinen demonstriert, die keine oder nur sehr schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren sind, z.B. Tetraphenylethylen. Charakteristisch ist dabei die nur in polaren, nicht aber in unpolaren Lösungsmitteln auftretende Reaktion. Demzufolge kann die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 5 und 8 in CCl_4 nicht über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen, zumal die Oxidationspotentiale von 5 und 8 höher liegen (Tab.8, S.33) als das von Tetraphenylethylen ($E_{1/2}^{\text{ox}} = 1,33\text{V}$, gegen SCE in MeCN, Lit.41).

Die Produkte und Produktverteilungen der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 5 und ebenso von 8 in CCl_4 stimmen völlig mit denen der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung überein. Da TPP als ein sehr effektiver Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator bekannt ist, mit dem weder Elektronen-Transfer noch H-Abstraktion möglich sein sollte, muß man den Schluß ziehen, daß auch die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 5 und 8 ausschließlich über Singulett-Sauerstoff abläuft. Eine Photooxygenierung via H-Abstraktion nach der Reaktionsfolge in (Gl.2) kann deshalb bei der Belichtung von 5 und 8 in CCl_4 in Gegenwart von DCA ausgeschlossen werden.

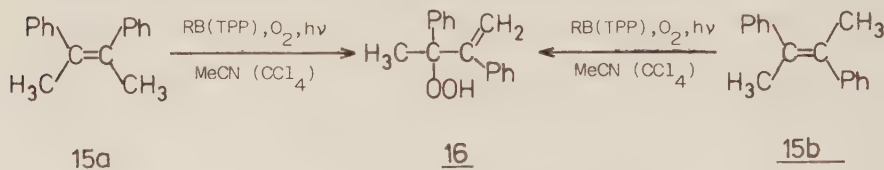
Die Produkte und Produktverteilungen der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 5 und 8 in MeCN stimmen ebenfalls mit denen überein, die man bei der Photooxygenierung mit typischen Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren erhält. Ein Elektronen-Transfer wäre unter diesen Bedingungen zwar denkbar etwa nach (Gl.1), es müßte dann allerdings eine Produktverteilung ähnlich der der Autoxidation beobachtet werden. In Anbetracht der geringen Mengen der Racemate von 13 und 14 ist selbst ein nur kleiner Beitrag durch die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung unwahrscheinlich. Mit dem gleichen Argument kann die H-Abstraktion ausgeschlossen werden.

Hinweise auf die Bildung von $^1\text{O}_2$ bei der Wechselwirkung von $^1\text{DCA}^*$ mit $^3\text{O}_2$ können auch Publikationen von Santamaria (Lit.52) und Steichen und Foote (Lit.53) entnommen werden, die nach Beginn dieser Arbeit veröffentlicht wurden. Neue kinetische Ergebnisse bestätigen diese Beobachtungen (Lit.54,55,56).

II.2. Photooxygenierung von cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben

II.2.1. Sensibilisierung durch RB in MeCN bzw. TPP in CCl_4

Die Belichtungen von cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben 15a und b in Sauerstoff gesättigten Lösungen bei 13°C in Gegenwart von RB (in MeCN) oder TPP (in CCl_4) geben Anlaß zu einem einzigen Produkt, dem Hydroperoxid 16 als Resultat der En-Reaktion mit $^1\text{O}_2$. Überoxidation, d.h. Aufnahme von mehr als einem Äquivalent Sauerstoff, wird nicht beobachtet. In gleicher Weise haben wir keine Anzeichen für eine cis/trans-Isomerisierung von 15a und b unter diesen Photooxygenierungsbedingungen gefunden.



Das sowohl thermisch wie photochemisch labile Hydroperoxid 16 weist bei Raumtemperatur und bei Belichtungen mit Wellenlängen $> 400 \text{ nm}$ ausreichende Stabilität auf. Es wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert und als Allylalkohol nach Reduktion mit NaBH_4 charakterisiert.

H. Paur hat in seiner Dissertation die Geschwindigkeitskonstante der $^1\text{O}_2$ Reaktion (TPP als Sensibilisator) mit 15a und 15b in CCl_4 bestimmt zu $k_r^{\text{cis}} = 4,27 \cdot 10^6$ und $k_r^{\text{trans}} = 2,24 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die physikalische Lösung von $^1\text{O}_2$ durch 15a und b zu $^3\text{O}_2$ ist dabei vernachlässigbar (Lit.57).

II.2.2. Sensibilisierung durch DCA in CCl_4

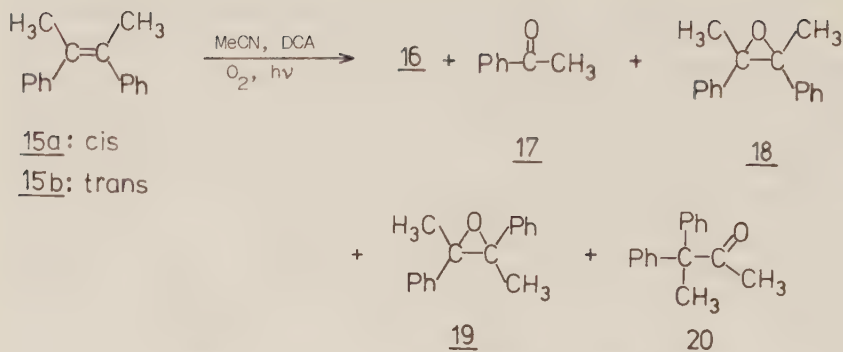
Bei der Belichtung von 15a und b in Sauerstoff gesättigtem CCl_4 mit DCA als Sensibilisator erhält man wiederum das Hydroperoxid 16 als einziges Oxygenierungsprodukt. Eine Überoxidation wird auch hier nicht beobachtet. Im Hinblick auf die Schlußfolgerung, die wir aus der DCA sensibilisierten Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten und Limonen gezogen haben, können wir davon ausgehen, daß auch hier das Hydroperoxid 16 ausschließlich das Resultat einer $^1\text{O}_2$ Reaktion ist.

Während der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 15a beobachtet man eine cis-nach-trans-Isomerisierung des Olefins. Die Isomerisierung läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Das trans-Olefin reichert sich mit zunehmender Belichtungsdauer an, bis nach etwa 90% Umsatz das neben dem gebildeten Hydroperoxid verbleibende Olefin fast ausschließlich als trans-Isomeres vorliegt. Geht man jedoch vom trans-Dimethylstilben 15b aus, so wird die Isomerisierung von trans nach cis bei der Photooxygenierung unter den gleichen Bedingungen nicht beobachtet.

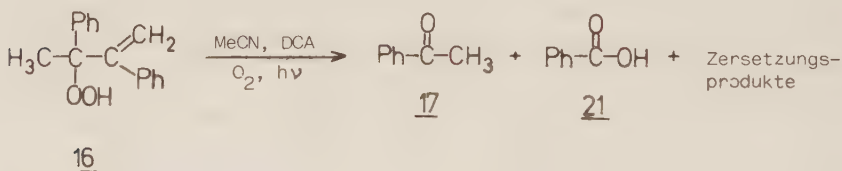
Ganz unabhängig von dem Mechanismus und der Lage des photostationären Gleichgewichts der Isomerisierung müssen diese experimentellen Befunde mit Blick auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 15a und b diskutiert werden. 15a reagiert mit $^1\text{O}_2$ etwa 20 mal schneller als 15b (siehe Abschnitt II.2.1). Aus diesem Grund ist es verständlich, weswegen sich das trans-Isomere 15b bei der Photooxygenierung von 15a anreichern kann und weswegen sich die Isomerisierung von trans nach cis unter den Bedingungen der Photooxygenierung auf jeden Fall unserem Blickfeld entzieht. Auf den Mechanismus der DCA-sensibilisierten cis/trans-Isomerisierung wird in einem späteren Kapitel eingegangen.

II.2.3. Sensibilisierung durch DCA in MeCN

Bei der Belichtung von 15a und b in MeCN in Gegenwart von DCA und Sauerstoff entsteht wiederum das En-Produkt 16. Daneben können jedoch vier weitere Produkte ausgemacht werden: Acetophenon 17, cis- und trans-2.3-Dimethyl-2.3-diphenyloxiran 18 und 19, und 3.3-Diphenyl-2-butanon 20. Eine cis/trans-Isomerisierung von 15a und b läßt sich nicht feststellen. Das Produktgemisch wurde nach einer Belichtung im präparativen Maßstab säulenchromatographisch aufgetrennt, die einzelnen Komponenten wurden isoliert und durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit unabhängig synthetisierten Proben eindeutig identifiziert.



Bricht man die Photooxygenierung von 15a und b nach quantitativem Umsatz des Ausgangsmaterials nicht ab, so findet weiterhin eine langsame O₂-Aufnahme statt. Die Produktanalyse zeigt anschließend eine Abnahme des En-Produkts 16 und eine Zunahme von Acetophenon. Daneben taucht noch Benzoesäure auf. Diese Überoxidation läßt sich auf eine DCA-sensibilisierte Photooxygenierung des Hydroperoxids 16 zurückführen. Nach zweitägigem Belichten von isoliertem 16 in MeCN in Gegenwart von DCA und Sauerstoff konnten Acetophenon und Benzoesäure als Hauptkomponenten im ¹H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt entdeckt und im Anschluß daran isoliert werden.



Eine mechanistische Deutung dieser Reaktion wird im Kapitel II.5. versucht.

Photooxygenierung von 16 wird nur mit DCA in MeCN beobachtet; mit RB in MeCN, TPP oder DCA in CCl₄ kommt es beim Belichten in Gegenwart von Sauerstoff zu keiner Reaktion.

Die Olefine 15a und b wurden in MeCN mit DCA als Sensibilisator unter verschiedenen Bedingungen photooxygeniert und die Produktverteilungen 16 - 20 ermittelt. In den Tabellen 4 und 5 sind die Ergebnisse für einen 70%igen Umsatz zusammengefaßt. Da die Bildung von Benzoesäure erst auftritt, nachdem praktisch das gesamte Ausgangsmaterial (mehr als 98%) 15a bzw. b abreagiert ist, ist die Überoxidation vernachlässigbar und die Produktverteilung ausschließlich das Ergebnis einer Monooxygenierung.

Die Bestimmung der Produktverteilung gelang über die ^1H -NMR-Spektren, welche nach Abziehen des Lösungsmittels direkt vom Rohprodukt aufgezeichnet wurden. Wegen Signalüberschneidungen mußte je ein Spektrum in CCl_4 und C_6H_6 aufgenommen werden, um von allen Komponenten geeignete Integrale zu erhalten. Außer geringfügigen Zersetzungsprodukten (weniger als 2%) des Hydroperoxids 16 konnten keine weiteren Produkte, auch keine Polymere, entdeckt werden. Die angegebenen Verteilungen sind Mittelwerte aus drei Belichtungen. Die Genauigkeit beläuft sich auf $\sim 2\%$, ein Fehler, der bei Komponenten, die weniger als 10% ausmachen, beachtlich ins Gewicht fällt.

Betrachten wir erst die Belichtungen Nr. 2-5, 12 und 13 (Tab.4 und 5): Erhöhung der Konzentration an Dimethylstilben 15a oder 15b, bezeichnet mit S (=Substrat), führt zu einer Steigerung der Produkte 17 - 20, während eine höhere Sauerstoffkonzentration das En-Produkt 16 begünstigt. Die Verhältnisse der Produkte 17 - 20 untereinander sind indessen unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Das Verhältnis von Acetophenon 17 zu der Summe aus 18 - 20 ($0,5 \cdot \frac{17}{18+19+20} = 1,0$) bleibt konstant, ebenso wie das Verhältnis aus der Summe der Oxirane 18 und 19 zu dem Keton 20 ($\frac{18+19}{20} = 0,8$).

Zwei konkurrierende Reaktionswege scheinen für die Produktbildung verantwortlich zu sein. Wir nehmen an, daß die Produkte 17 - 20 das Ergebnis einer Elektronen-Transfer-Photooxygenierung (P_I) und das En-Produkt 16 das Resultat einer Singulett-Sauerstoff-Reaktion (P_{II}) sind. Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Olefin- und Sauerstoffkonzentration läßt eine konkurrierende Wechselwirkung von $^1\text{DCA}^*$ einerseits mit 15a (15b) unter Bildung von DCA^- und 15a† (15b†) (Elektronen-Transfer), andererseits mit $^3\text{O}_2$ unter Bildung von $^1\text{O}_2$ (Energie-Transfer), vermuten.

Tab. 4: Produktverteilung der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von cis- α,α' -Dimethylstilben in MeCN bei 13°C

Nr.	Belichtung	Anfangs- konz. 15a [S] ₀ (M)	Gas (a)	Zusatz (M)	Produktverteilung (b) (%)						P/P _{II} (c)	
					16	17	18	19	20		exp.	ber.
1		0,05	O ₂	0,05 ^(d)	100	-	-	-	-		0/100	1/99
2		0,05	O ₂	-	88	9	2	1	1		8/92	10/90
3		0,10	O ₂	-	75	17	3	1	5		18/82	16/84
4		0,20	O ₂	-	66	24	4	1	5		25/75	26/74
5		0,05	Luft	-	51	31	5	1	12		40/60	35/65
6		0,05	O ₂	0,05 ^(e)	55	26	6	1	12		37/63	23/77
7		0,05	O ₂	0,13 ^(e)	48	31	7	1	13		43/57	37/63
8		0,05	O ₂	0,25 ^(e)	47	32	6	1	14		44/56	52/48
9		0,10	O ₂	0,25 ^(e)	43	39	7	1	10		47/53	50/50
10		0,05	Luft	0,25 ^(e)	19	54	8	1	18		74/26	84/16

Fußnoten siehe unter Tabelle 5!

Tab.5: Produktverteilung der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von trans- α,α' -Dimethylstilben in MeCN bei 13°C

Nr.	Belichtung	Anfangs- konz. <u>15b</u> [S] ₀ (M)	Gas (a)	Zusatz (M)	Produktverteilung (b) (%)					P _I /P _{II} (c)	
					<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	exp.	ber.
11		0,05	O ₂	0,05 ^(d)	100	-	-	-	-	0/100	2/98
12		0,05	O ₂	-	81	13	2	1	3	13/87	15/85
13		0,05	Luft	-	44	37	5	2	12	46/54	45/55
14		0,05	O ₂	0,13 ^(e)	30	49	5	5	11	60/40	62/38
15		0,05	O ₂	0,25 ^(e)	24	48	9	6	13	68/32	76/24
16		0,05	Luft	0,25 ^(e)	9	62	6	4	19	87/13	94/6

(a) Die O₂-Konzentration bleibt während einer Belichtung konstant; sie beträgt in Sauerstoff-gesättigter Lösung [O₂] = $8,1 \cdot 10^{-3}$ M und in Luft gesättigter Lösung [O₂] = $1,7 \cdot 10^{-3}$ M (Lit. 58).

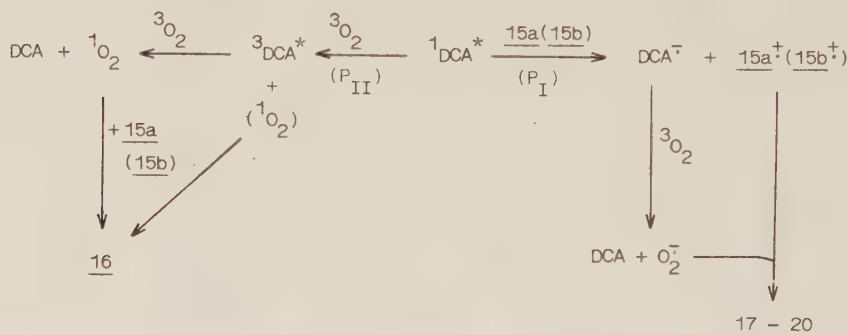
(b) Produktverteilung nachdem 70% des Ausgangsmaterials 15a bzw. 15b umgesetzt waren;

(c) Verhältnis der Produkte, die über die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung (P_I) und über die Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung (P_{II}) gebildet wurden; $(P_I/P_{II})^{exp.} = (0,5 \cdot \underline{17} + \underline{18} + \underline{19} + \underline{20}) / \underline{16}$; $(P_I/P_{II})^{ber.}$ berechnet nach Gl.41-43 für [S]_m = 0,65[S]₀ mit [S]₀ = Anfangskonzentration von 15a bzw. 15b und [S]_m = mittlere Konzentration; siehe dazu die Ausführungen im Text.

(d) (n-Bu)₄N⁺Br⁻ (B); (e) Anisol (A).

In Schema 1 ist ein plausibler Reaktionsverlauf unter Berücksichtigung von Foote's Mechanismus für die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung dargestellt. Die Reaktion von O_2^- , das durch sekundären Elektronen-Transfer von DCA^- auf O_2 entsteht, mit $\underline{15a}^+(15b^+)$ liefert die Produkte 17 - 20.

Schema 1



Um die Singulett-Sauerstoff-Bildung zu erhöhen, wurde Tetra-n-butylammonium-bromid, $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (B), hinzugefügt. B sollte mit ${}^3\text{O}_2$, 15a und 15b um ${}^1\text{DCA}^*$ konkurrieren und infolge des Schweratomeffekts (Lit.59) ein verstärktes Intersystem Crossing nach ${}^3\text{DCA}^*$ ermöglichen. Im Gegensatz zu ${}^1\text{DCA}^*$ sollte ${}^3\text{DCA}^*$ keinen Elektronen-Transfer eingehen, sondern quantitativ von ${}^3\text{O}_2$ unter gleichzeitiger Bildung von ${}^1\text{O}_2$ gelöscht werden. Wie die Belichtungen I und II demonstrieren, reicht die Zugabe von 0,05 M B aus, um ausschließlich das En-Produkt zu erzeugen.

Die Produkte der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung konnten durch Zusatz von Anisol (=A) begünstigt werden. Da das Oxidationspotential von Anisol höher ist als das von 15a bzw. 15b (Tab.8), reagiert das bei der Wechselwirkung von Anisol mit ${}^1\text{DCA}^*$ entstehende Anisol Radikalkation A^+ rasch in einem sekundären Elektronen-Transfer mit 15a bzw. 15b unter Bildung von $\underline{15a}^+$ bzw. $\underline{15b}^+$ und Anisol weiter. Die O_2^- Konzentration ist um einige Größenordnungen kleiner als die Olefin-Konzentration, deshalb sollte die Reaktion von O_2^- mit A^+ mit dem sekundären Elektronen-Transfer erst konkurrieren können, wenn 15a und 15b praktisch umgesetzt sind.

Tatsächlich werden auch keine Photooxygenierungsprodukte von Anisol beobachtet, solange noch mehr als 0,002 M 15a oder 15b vorhanden sind.

Solch indirekter Elektronen-Transfer wurde jüngst auch mit trans-Stilben (Lit. 53) und Biphenyl (Lit. 60) beobachtet. Schaap hat für Zusätze wie Biphenyl den Ausdruck "Co-Sensibilisator" geprägt (Lit. 60). Nach Gollnick sollte man diese Verbindungen besser als Elektronen-Transfer-Vermittler (engl. mediator) bezeichnen, da sie über einen indirekten Weg Elektronen-Transfer vom Donor (z.B. Olefin) auf den Akzeptor (z.B. ¹DCA*) vermitteln, ohne selbst Licht zu absorbieren (Lit. 50).

Die Wirkung von Anisol zeigt sich beim Vergleich der Belichtungen 2 und 6 sowie 12 und 14. In Gegenwart von 0,05 M Anisol kommt es zu einer beachtlichen Steigerung der Elektronen-Transfer-Produkte 17 - 20 auf Kosten des En-Produkts 16. Erhöhung der Konzentration an Anisol zeigt nur noch einen schwachen Effekt (Belichtungen 6,7,8,14 und 15). Wird die Photooxygenierung schließlich in Gegenwart von 0,25 M Anisol und in Luft gesättigter Lösung ausgeführt, so erreicht die Verschiebung zugunsten der Elektronen-Transfer-Produkte ein nahezu quantitatives Ausmaß. Erwartungsgemäß hat Anisol keinen Einfluß auf das Verhältnis der Produkte 17 - 20 untereinander. Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 15a und 15b in CCl₄, wo kein Elektronen-Transfer beobachtet wird, hat sich Anisol als wirkungslos erwiesen.

Mit der Produktverteilung 16 - 20 ist gleichzeitig der Anteil der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung (P_{II}) und der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung (P_I) gegeben. Da ein Molekül 15a bzw. 15b zu 2 Molekülen 17 oxidiert wird, folgt für das experimentelle Verhältnis der P_I/P_{II}-Photooxygenierung:

$$P_I/P_{II} = (0,5 \text{ 17 + 18 + 19 + 20) / 16.$$

Wie die Tabellen 4 und 5 zeigen, läßt sich dieses Verhältnis durch Variation der Reaktionsbedingungen praktisch beliebig gestalten.

Um die Änderung des Verhältnisses P_I/P_{II}-Photooxygenierung während der Belichtung von 15a in Gegenwart von O₂ und DCA als Funktion der Konzentration an 15a (=S) zu erhalten, wurde die Belichtung in Intervallen unterbrochen und die Produktverteilung bestimmt. In Tabelle 6 sind die

Ergebnisse $(P_I/P_{II})_t$ einer nach 10, 25, 45 und 70% Umsatz (= Verbrauch an 15a) untersuchten Belichtungslösung mit einer Anfangskonzentration an 15a von 0,25 M zusammengefaßt. Wir erkennen ein stetiges, wenn auch nur schwach ausgeprägtes Abnehmen der P_I -Produkte und Zunehmen der P_{II} -Produkte mit fortschreitendem Verbrauch an 15a (vgl. auch S. 48).

Tab.6: Belichtung einer 0,25 M Lösung von 15a (=S) in MeCN in Gegenwart von O_2 und DCA; Bestimmung des Verhältnisses $(P_I/P_{II})_t$ bei verschiedenem Umsatz.

Konz. $[S]_t$ (M) bei Probenentnahme	mittlere Konz. $[S]_m^{(a)}$ (M)	$(P_I : P_{II})_t$
0,250 = $[S]_0$	0,250	-
0,225	0,237	32 : 68
0,187	0,219	30 : 70
0,140	0,195	27 : 73
0,075	0,161	23 : 77

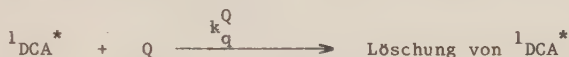
(a) Mittlere Konzentration $[S]_m$ ist gegeben durch $([S]_0 + [S]_t)/2$; $[S]_0$ = Anfangskonzentration, $[S]_t$ = Konzentration bei Probenentnahme.

II.3. Fluoreszenzlösung von DCA in CCl_4 und MeCN

II.3.1. Messung der Fluoreszenzlösung

DCA fluoresziert sowohl in CCl_4 als auch in MeCN intensiv blau mit einer Fluoreszenzquantenausbeute in MeCN von $\phi_f = 0,90$ (Lit. 61). Die Quantenausbeute des Intersystem Crossing ist dementsprechend gering, $\phi_{\text{ISC}} = 0,017$ (Lit. 54a). In beiden Lösungsmitteln wird die Fluoreszenz in Gegenwart der Dimethylstilbene 15a und 15b, der Olefine 5 und 8, von Anisol sowie von $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ gelöscht.

Die Löschung ist das Ergebnis einer bimolekularen Reaktion von $^1\text{DCA}^*$ mit einer Löschesubstanz Q und entspricht einer Verringerung der Fluoreszenzquantenausbeute.



Die Löschkonstante k_q^Q kann experimentell durch Messung der relativen Fluoreszenzintensitäten als Funktion der Konzentration Q nach der Stern-Volmer Gleichung

$$\frac{I_o^F}{I_q^F} = 1 + k_q^Q \tau(^1\text{DCA}^*) \cdot [Q] \quad (\text{Gl.3})$$

bestimmt werden, wobei bedeuten I_q^F und I_o^F die Fluoreszenzintensitäten mit und ohne Löscher Q; k_q^Q die Löschkonstante von Q und $\tau(^1\text{DCA}^*)$ = Lebensdauer von $^1\text{DCA}^*$ in Abwesenheit von Q. Trägt man I_o^F/I_q^F gegen $[Q]$ auf, so kann aus der Steigung der Geraden $k_q^Q \tau(^1\text{DCA}^*)$ und, bei bekanntem $\tau(^1\text{DCA}^*)$, k_q^Q berechnet werden. Die Abbildungen 2a-e zeigen Stern-Volmer-Auftragungen der oben genannten Verbindungen sowie von Sauerstoff als Löscher. In allen Fällen resultieren Geraden mit Achsenabschnitten nahe bei 1.

Da $\tau(^1\text{DCA}^*)$ in CCl_4 nicht bekannt ist, konnten nur $\tau(^1\text{DCA}^*) \cdot k_q^Q$ -Werte für dieses Lösungsmittel angegeben werden (Tab. 7). Mit $\tau(^1\text{DCA}^*) = 15,3 \text{ ns}$ in MeCN (Lit. 54) ließen sich k_q^Q -Werte bestimmen. Sie zeigen, daß in MeCN die Fluoreszenzlösung von $^1\text{DCA}^*$ durch die Olefine und durch Anisol sowie $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ nahezu diffusionskontrolliert erfolgt ($k_{\text{Diff}} = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in MeCN, Lit. 31b).

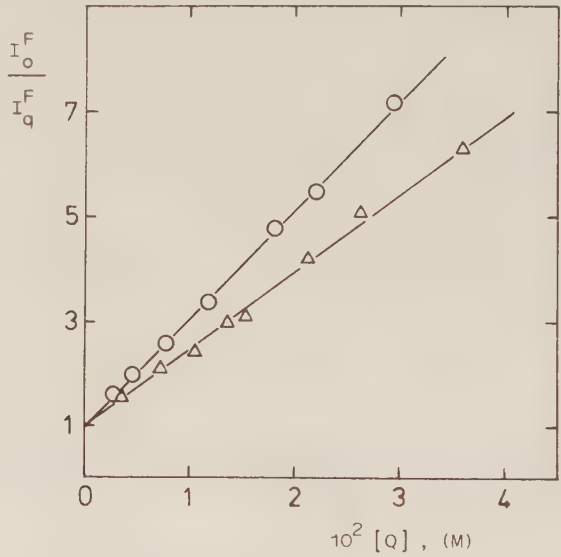
Abb.2a-e: Löschung der DCA-Fluoreszenz in Gegenwart verschiedener Löscher [Q] in CCl_4 und MeCN bei Raumtemperatur; $[\text{DCA}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; Löschung der Fluoreszenzemission bei 460 nm.

a)

(Δ) 2-Methyl-2-buten

($\circ$) $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$

in MeCN

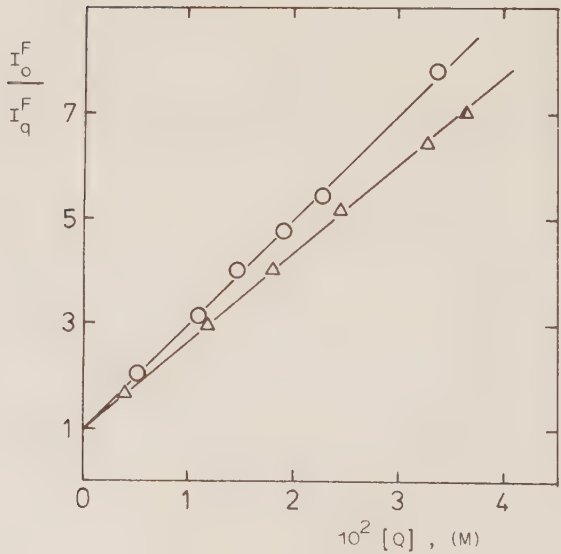


b)

(Δ) Limonen

($\circ$) Anisol

in MeCN



c)

(○) cis-DMST 15a

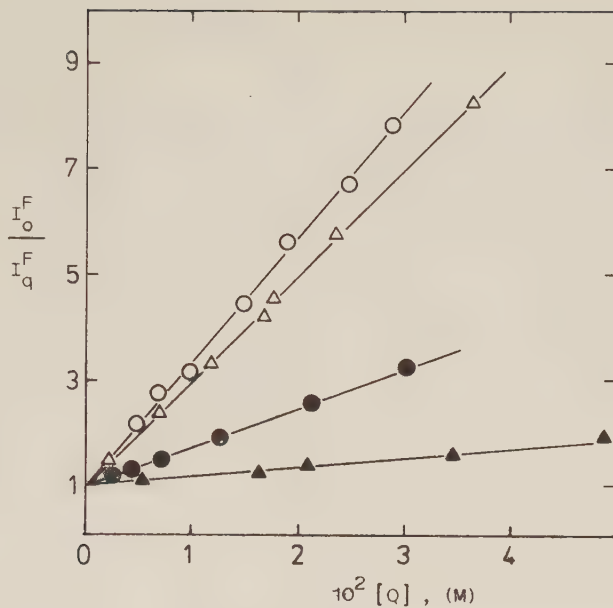
(△) trans-DMST 15b

in MeCN

(●) cis-DMST

(▲) trans-DMST

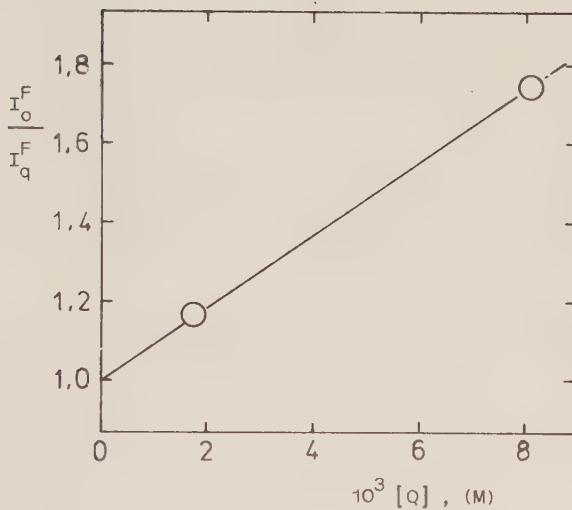
in CCl₄



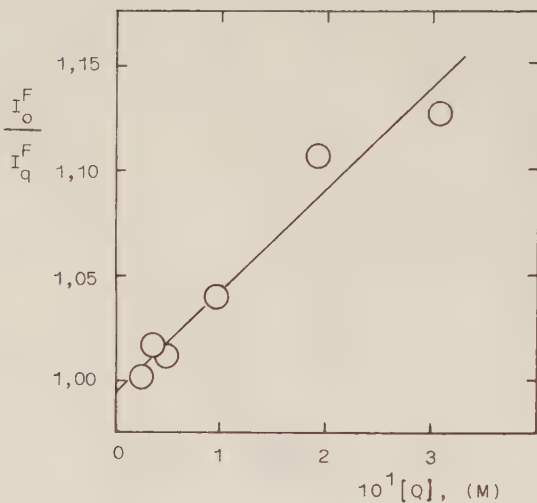
d)

O₂ als Löscher

in MeCN



e) Limonen in CCl_4



Tab.7: Fluoreszenzlöschung von DCA

Löcher	$k_q^Q \tau(^1\text{DCA}^*)$ (M^{-1})	$k_q^Q \tau(^1\text{DCA}^*)$ (M^{-1})	$10^{-10} k_q^Q$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
Q	in CCl_4	in MeCN	in MeCN
2-Methyl-2-buten		148,2	0,97
Limonen	0,5	166,2	1,09
cis-DMST	74,0	235,3	1,54
trans-DMST	17,9	199,4	1,30
Anisol		197,4	1,29
$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$		203,9	1,33
O_2		91,9	0,60

II.3.2. Mechanismus der Fluoreszenzlösung

II.3.2.1. Exciplexbildung

Nimmt man das Fluoreszenzspektrum von DCA in CCl_4 in Gegenwart größerer Mengen an 15a § auf, so taucht eine neue, ins längerwellige Gebiet verschobene, strukturlose Emissionsbande mit dem Maximum bei 537 nm auf, die wir dem Exciplex aus $^1\text{DCA}^*$ und 15a zuschreiben. Die Abbildung 3 zeigt das Fluoreszenzspektrum von DCA sowie dasselbe in Anwesenheit zweier verschiedener Konzentrationen an 15a. Grund zur Annahme eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen DCA und 15a im Grundzustand besteht nicht, da das Absorptionsspektrum von DCA in Gegenwart von 0,5 M 15a unverändert bleibt.

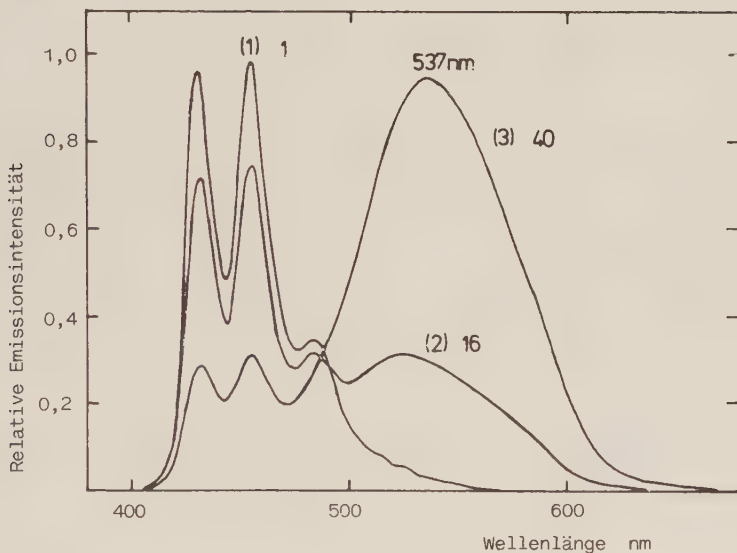


Abb.3: Exciplex von DCA/15a in CCl_4 bei Raumtemperatur. (1) DCA-Fluoreszenz; (2) und (3) DCA-Fluoreszenz in Gegenwart von 0,05 M und 0,5 M 15a; $[\text{DCA}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; die Verstärkungsfaktoren sind angegeben.

§ 15b wurde nicht untersucht, da es nicht in so hohen Konzentrationen löslich ist.

Die schwache Exciplex-Emission kann neben der intensiven Fluoreszenz nur registriert werden, wenn diese durch Zugabe großer Mengen an Löscher weitgehend unterdrückt wird. Bei den Substraten 5 und 8, die in CCl_4 wesentlich schlechtere Löscher als 15a und 15b sind, kann kein Exciplex mit $^1\text{DCA}^*$ beobachtet werden.

In MeCN als Lösungsmittel tritt keine Exciplex-Emission im Fluoreszenzspektrum von DCA auf, weder in Gegenwart von 15a oder 15b, noch 5 und 8, selbst bei Löscher-Konzentrationen von 0,5 M.

II.3.2.2. Elektronen-Transfer

Die Freie Energie für einen Elektronen-Transfer von einem Donor (D) auf $^1\text{DCA}^*$ ist nach der Rehm-Weller Gleichung (Lit.31c) gegeben durch

$$\Delta G = 23,06 [E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{DCA}) - e_o^2/\epsilon r - E_{0,0}(\text{DCA})] \text{ kcal/Mol} \quad (\text{Gl.4})$$

mit $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D})$ = Oxidationspotential des Donors, $E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{DCA})$ = Reduktionspotential von DCA = -0,89 V, $E_{0,0}$ = Singulett-Anregungsenergie von DCA = 2,88 eV und $e_o^2/\epsilon r$ = Energieänderung bei der Trennung der Radikationen = 0,06 eV (angegebene Daten (Lit.33) gelten für MeCN als Lösungsmittel).

Mit dem Oxidationspotential des Donors, in unserem Fall der Olefine 5, 8, 15a und 15b sowie Anisol und $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ kann somit die Freie Energie für einen Elektronen-Transfer auf $^1\text{DCA}^*$ berechnet werden (Tabelle 8). Ist das Oxidationspotential des Donors kleiner als 2,05 V, dies trifft für die hier betrachteten Verbindungen zu, so wird ΔG negativ.

Die Freie Energie für einen Elektronen-Transfer läßt sich mit der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenzlöschung k_q^Q in Beziehung setzen. Die von Rehm und Weller empirisch abgeleitete Gleichung (Lit. 31c)

$$k_q^Q = \frac{2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 + 0,25 [\exp(\Delta G^\ddagger/RT) + \exp(\Delta G/RT)]} \quad (\text{Gl.5})$$

$$\text{mit } \Delta G^\ddagger = \sqrt{(\Delta G/2)^2 + [\Delta G^\ddagger(0)]^2} + \Delta G/2$$

und $\Delta G^\ddagger(0) = 2,4 \text{ kcal/Mol}$ = Freie Aktivierungsenergie wenn $\Delta G=0$

ist in der Abbildung 4 graphisch dargestellt. Danach müßte für den Fall, daß $\Delta G \lesssim -5$ kcal/Mol wird, die Elektronen-Transfer Fluoreszenzlöschung mit einer Geschwindigkeitskonstante von über $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, d.h. diffusionskontrolliert erfolgen. Die gute Übereinstimmung der nach (Gl. 5) für einen Elektronen-Transfer berechneten Löschkonstanten k_q^Q , repräsentiert durch die ausgezogene Linie in Abb. 4, mit den experimentell ermittelten Löschkonstanten k_q^Q läßt eine Fluoreszenzlöschung von DCA durch die Olefine 5, 8, 15a, 15b sowie Anisol und $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ über Elektronen-Transfer in MeCN als möglich erscheinen.

Tab. 8: Oxidationspotentiale E^{Ox} und freie Energien für einen Elektronen-Transfer in MeCN.

Substrat	$E^{\text{Ox}}, (a)$ (V)	$\Delta G^{(b)}$ (kcal/Mol)
2-Methyl-2-buten <u>5</u>	1,91	- 3,23
Limonen <u>8</u>	1,87	- 4,15
cis-DMST <u>15a</u>	1,46	-13,61
trans-DMST <u>15b</u>	1,52	-12,22
Anisol	1,76 ^(c)	- 6,69
$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$	0,75	- 29,98

(a) irreversible Oxidationspotentiale (vs. SCE, in MeCN); eigene Messungen;

(b) berechnet nach (Gl. 4); diese Werte haben nur approximativen Charakter, da die Oxidationspotentiale irreversibel sind. Die Übereinstimmung mit dem Experiment scheint im allgemeinen trotzdem recht gut zu sein, wie bereits andere Autoren bemerkten (Lit. 9, 55).

(c) Lit. 41.

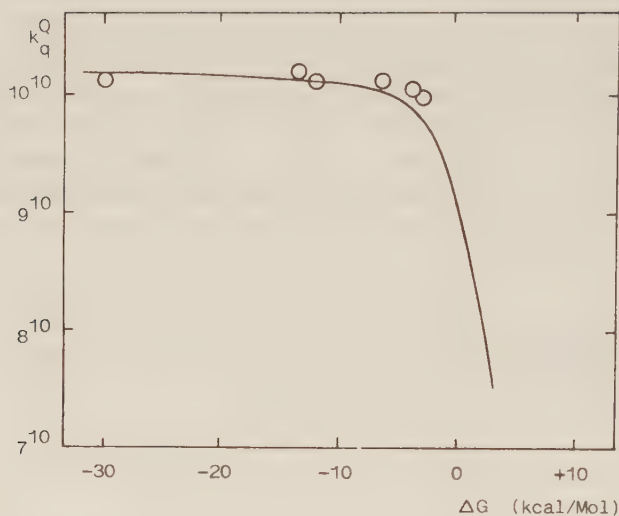
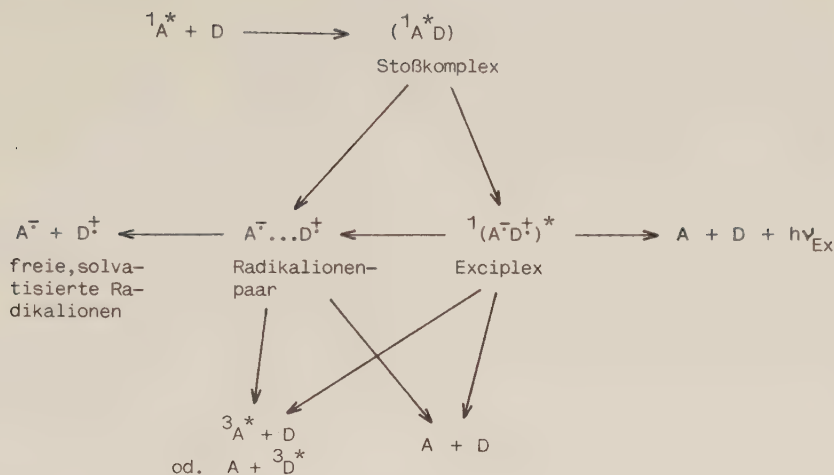


Abb.4: Auftragung von k_q^Q gegen ΔG (aus Tab.8); die durchgezogene Linie ist nach (G1.5) berechnet; die Punkte entsprechen den experimentellen k_q^Q aus Tab.7.

In Schema 2 sind die wichtigsten Elementarschritte, die der Wechselwirkung eines Donors (D, z.B. 15a, 15b) mit einem elektronisch angeregten Akzeptor ($^1A^*$, z.B. $^1DCA^*$) auf dem Weg der Bildung freier Radikationen folgen, skizziert. Eine detaillierte Übersicht findet sich bei Davidson (Lit.32).

Der Elektronen-Transfer findet auf der Stufe des Stoßkomplexes statt. Während in unpolaren Lösungsmitteln Exciplexe auftreten, kommt es in polaren Lösungsmitteln zur Bildung eines Radikationenpaares, welches vorerst im primären Lösungsmittelkäfig vorliegt. Mit der Dissoziation des Radikationenpaares in freie, solvatisierte Radikationen konkurrieren die Rekombination zu $A + D$ und die Interkombination zu $^3A^* + D$ oder $A + ^3D^*$. Die Desaktivierung des Exciplexes erfolgt durch Fluoreszenz (Exciplex Emission) oder durch Relaxation zum Grundzustand oder zum Triplettzustand.

Schema 2



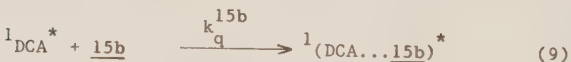
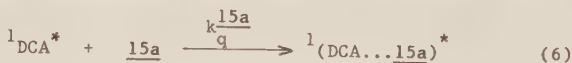
Sauerstoff löscht ebenfalls die Fluoreszenz von DCA in MeCN (Tab.7), wenn auch mit einer um etwa den Faktor 2 kleineren Geschwindigkeitskonstante § verglichen mit den in Tabelle 7 zusätzlich aufgeführten Löschern. Da sowohl 3O_2 , als auch ${}^1DCA^*$ sehr schlechte Elektronendonatoren sind, wird die Löschung nicht über Elektronen-Transfer, sondern vielmehr über Energie-Transfer ablaufen, unter möglicher Bildung von Singulett-Sauerstoff.

§ Die Fluoreszenz zahlreicher aromatischer Kohlenwasserstoffe wird durch Sauerstoff diffusionskontrolliert mit Geschwindigkeitskonstanten $k_q \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Lit.62) gelöscht. k_q hängt allerdings etwas von den Elektronen-Donor - Eigenschaften der fluoreszierenden Verbindung ab. Mit substituierten Benzolen konnte gezeigt werden, daß bei einem Ionisationspotential des Benzolderivats von über $\sim 9 \text{ eV}$, k_q niedrigere Werte annimmt (Lit.63).

II.4. DCA-sensibilisierte cis/trans-Isomerisierung der α, α' -Dimethylstilbene

Auf die cis/trans-Isomerisierung bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 15a in CCl_4 bin ich bereits in Abschnitt II.2.2. eingegangen. Wird 15a oder 15b in CCl_4 unter N_2 mit DCA als Sensibilisator belichtet, so beobachtet man ebenfalls eine cis/trans-Isomerisierung. Nach einigen Stunden Belichtung ist der photostationäre Zustand erreicht mit einer von den beiden Startkomponenten unabhängigen Zusammensetzung von 15a : 15b = 18 : 82 bei 13°C.

Die Wechselwirkung von 15a und 15b mit $^1\text{DCA}^*$ in CCl_4 vollzieht sich unter Fluoreszenzlöschung und Ausbildung der Exciplexe $^1(\text{DCA} \dots \text{15a})^*$ und $^1(\text{DCA} \dots \text{15b})^*$ (siehe Abschnitt II.3.2.1.). Desaktivierung der Exciplexe zum Grundzustand von DCA und 15a bzw. 15b ist demnach von cis/trans-Isomerisierung entsprechend den Reaktionsgleichungen (6-11) begleitet.



Für die Zusammensetzung am photostationären Zustand (PSS) gilt:

$$\left(\frac{[\text{15a}]}{[\text{15b}]} \right)_{\text{PSS}} = \alpha \frac{k_{15b}}{k_{15a}} \quad (12)$$

$$\text{mit} \quad = \frac{k_c'}{k_t} (k_t + k_c) / (k_c' + k_t')$$

Da das experimentelle Verhältnis ($[15a]/[15b]$)_{pss} = 18/32 (= 0,22) gut mit $k_{\frac{15b}{q}}/k_{\frac{15a}{q}} = 17,9/74,0 (=0,24)$ übereinstimmt, muß $\alpha \approx 1$ sein. Dies bedeutet, daß der Bruchteil der Exciplexe, der Anlaß zur Isomerisierung gibt, für beide Olefine gleich sein muß und daß die Isomerisierung über ein gemeinsames Zwischenprodukt abläuft. Letzteres mag ein gemeinsamer Exciplex ${}^1(\text{DCA} \dots 15a)^* = {}^1(\text{DCA} \dots 15b)^*$ sein im Falle eines direkten Übergangs vom Exciplex in den Grundzustand. Die Ergebnisse sind aber auch mit einem gemeinsamen Triplett-Zustand von 15a und 15b, T^* , vereinbar im Falle eines mehrstufigen Übergangs in den Grundzustand. T^* wird dabei aus den Exciplexen gebildet und liefert beim Übergang in den Grundzustand 15a und 15b (zur Elektronen-Transfer-induzierten cis/trans-Isomerisierung siehe die Reviews Lit. 32, 33; zur Elektronen-Transfer-induzierten Isomerisierung von Stilbenen siehe die Reviews Lit. 64, 65).

In MeCN, wo die Fluoreszenzlöschung von DCA durch 15a und 15b von Elektronen-Transfer begleitet wird, konnte bei der Belichtung unter N_2 keine cis/trans-Isomerisierung beobachtet werden[§]. Nach mehrstündiger Belichtung kommt es lediglich zum Verschwinden des DCA, vermutlich durch Adduktbildung mit 15a bzw. 15b (zur Bildung von Addukten zwischen DCA und Olefinen siehe Lit. 32, 33, 66). Anscheinend ist der Elektronen-Rücktransfer schneller als die Rotation um die C-C-Bindung im Radikalkation 15a⁺ oder 15b⁺.

§ Cis- und trans-Stilben zeigen ebenfalls keine Isomerisierung bei der Belichtung in MeCN unter N_2 in Gegenwart von DCA (Lit. 9).

II.5. Mechanismus zur Bildung der Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukte

Bei der Wechselwirkung von $^1\text{DCA}^*$ mit den Olefinen 5, 8, 15a und 15b in MeCN ist Elektronen-Transfer unter Bildung von Radikationenpaaren möglich. Aber nur mit 15a und 15b als Substrat treten bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukte auf. Die Olefine 5 und 8 werden ausschließlich über den $^1\text{O}_2$ -Weg photooxygeniert und liefern dabei Hydroperoxide als Resultat einer En-Reaktion mit $^1\text{O}_2$. (Ähnliche Beobachtungen an einfachen alkylsubstituierten Olefinen wurden kurz vor Beendigung dieser Arbeit von Foote und Mitarbeiter (Lit.55) sowie von Albinì und Spredi (Lit.56) berichtet).

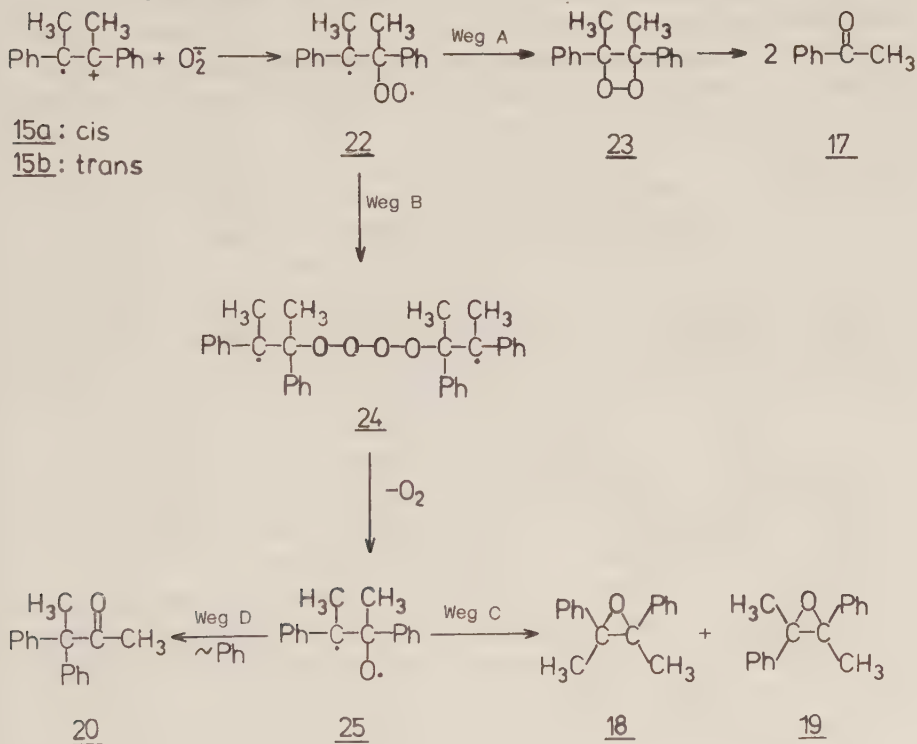
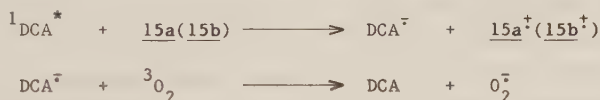
Das bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 15a und 15b in MeCN gebildete Hydroperoxid 16 ist ebenfalls auf eine $^1\text{O}_2$ -Reaktion zurückzuführen. Da der Anteil an 16 bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ($^3\text{O}_2$ löst $^1\text{DCA}^*$ in Konkurrenz mit dem Olefin) sowie bei Anwesenheit von Br^- (durch internen Schweratomeffekt induzierter Übergang $^1\text{DCA}^* \longrightarrow ^3\text{DCA}^*$) zunimmt, bei Erhöhung der Olefinkonzentration oder bei Zusatz von Anisol (indirekter Elektronen-Transfer) jedoch abnimmt, während gleichzeitig die Verhältnisse der Elektronen-Transfer-Produkte 17-20 untereinander unabhängig von den Reaktionsbedingungen sind, kann ein Entstehen des En-Produkts 16 über Elektronen-Transfer ausgeschlossen werden.

Wir haben somit weder bei den Olefinen 5 und 8 noch bei 15a und 15b Anzeichen dafür, daß die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung Anlaß zu En-Produkten geben könnte.

Eine plausible Reaktionssequenz für die Bildung der Elektronen-Transfer Produkte 17-20 ist im Schema 3 dargestellt. Die Reaktion von O_2^- mit $^{15a+}(^{15b+})$ liefert das Zwischenprodukt 22 (kann als Diradikal oder als Zwitterion formuliert werden), welches entweder den Ring zum Dioxetan 23 schließt (Weg A), oder ein Sauerstoffatom abspaltet, möglicherweise über das Dimere 24 mit anschließender O_2 -Eliminierung zum Diradikal 25. Aus 25 gehen durch Ringschluß die Epoxide 18 und 19 (Weg C) und durch Phenyl-Wanderung das Keton 20 (Weg D) hervor.

Nach diesem Mechanismus sollte das Verhältnis von Weg A zu Weg B mit zunehmender Konzentration von 15a(15b) und Anisol abnehmen, während das Verhältnis von Weg C zu Weg D unabhängig von den Reaktionsbedingungen sein sollte. Die Produktverteilungen in Tabelle 4 und 5 ergeben innerhalb der angegebenen Grenzen konstante Verhältnisse von Weg A / Weg B = $1,0 \pm 0,2$ und Weg C / Weg D = $0,7 \pm 0,2$. Im Hinblick auf den ziemlich beachtlichen Fehler, der mit der Bestimmung der Produkte 18 - 20 verbunden ist, sind

Schema 3



die experimentellen Ergebnisse durchaus mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar. Einschränkung muß hinzugefügt werden, daß diese Konstanz für das Verhältnis von Weg C/Weg D nur gilt, wenn bestimmte äußere Bedingungen z.B. Vorbehandlung von Lösungsmittel und Sensibilisator innerhalb einer Meßreihe unverändert bleiben. Bisher ist nicht bekannt, welche Faktoren auf dieses Verhältnis Einfluß nehmen.

Die Bildung des Acetophenons wurde in Schema 3 über das Dioxetan 23 formuliert, auf dessen Auftreten bisher allerdings kein Hinweis vorliegt[§]. Weshalb sollte ein Dioxetan unter den Bedingungen der DCA sensibilisierten Photooxygenierung nicht stabil sein?

Da mit 23 vergleichbare Dioxetane bei einer Temperatur von 13°C, wie sie bei unseren Belichtungen vorherrscht, noch wenigstens für einen Nachweis ausreichende Stabilität aufweisen (Lit. 27), muß ein photolytischer Prozeß entweder durch direkte Anregung oder sensibilisiert für die Zersetzung verantwortlich sein. Ein Zerfall des Dioxetans durch direkte Lichtabsorption wäre unter den Belichtungsbedingungen ($\lambda > 405$ nm) denkbar, da Dioxetane eine Endabsorption bis 450 nm aufweisen, und DCA mit einer Endabsorption bis 440 nm nur ein unzureichendes inneres Filter darstellt.

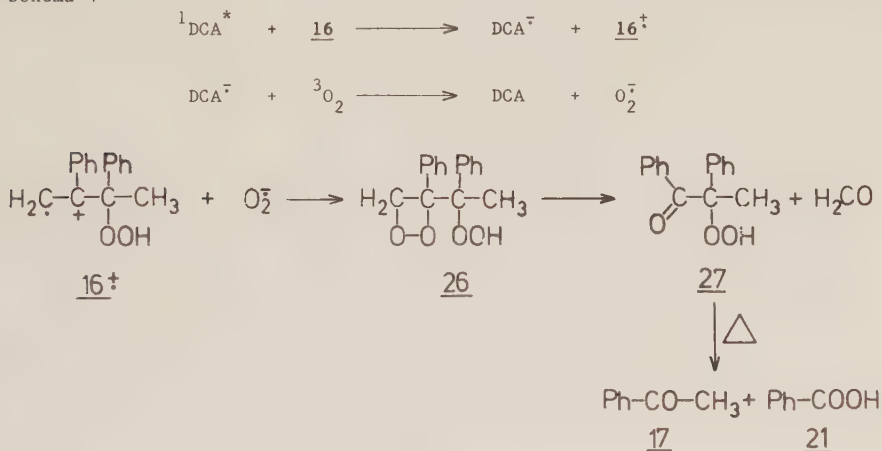
Entscheidender für die unmittelbare Zersetzung des Dioxetans 23 scheint mir jedoch der sensibilisierte Zerfall. Wilson und Schaap berichteten über die durch Diphenylantracen (DPA) und Dibromanthracen photosensibilisierte Zersetzung des 1.2-Diethoxydioxetan (Lit. 67). Die Fluoreszenzlöschung von DPA durch 1.2-Diethoxydioxetan erfolgt in Benzol mit nahezu diffusionskontrollierter Geschwindigkeit, $k_q = 2,92 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, weshalb der $^1\text{DCA}^*$ -Zustand für den Zerfall verantwortlich gemacht wird. Dibromanthra-

§ Bisher ist noch kein Beispiel bekannt, bei dem durch DCA sensibilisierte Photooxygenierung eines einfachen Olefins (außer solchen, die bereits mit $^1\text{O}_2$ Dioxetane geben, Lit. 43) ein Dioxetan isoliert worden wäre. Hinzufügen einer bekannten Probe des entsprechenden Dioxetans zur Belichtungslösung während der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von trans-Stilben, führt zur raschen Zerstörung des Dioxetans (Eriksen und Foote, Lit. 9).

cen soll sowohl als Singulett- wie als Triplett-Sensibilisator die Zersetzung des Dioxetans bewirken. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch DCA als Photosensibilisator die Zersetzung von Dioxetanen herbeiführen kann und damit eine Darstellung von Dioxetanen auf dem Weg der DCA-sensibilisierten Elektronen-Transfer-Photooxygenierung problematisch, wenn nicht gar unmöglich wird.

Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 15a und 15b in MeCN kommt es bei entsprechender Reaktionsführung zur Überoxidation verbunden mit der zusätzlichen Bildung von Acetophenon 17 und der Benzoesäure 21[§]. Die Reaktion läßt sich auf eine Elektronen-Transfer-Photooxygenierung des Hydroperoxids 16 zurückführen. In Analogie zur Reaktionssequenz in Schema 3 kann die Oxygenierung der olefinischen Doppelbindung in 16 über ein intermediäres Dioxetan 26, welches zu Formaldehyd und zum 1.2-Diphenyl-2-hydroperoxy-1-propanon 27 zerfällt, diskutiert werden (Schema 4). Zerfall von 27 würde dann Benzoesäure und Acetophenon liefern (zum Zerfallsmechanismus von α -Hydroperoxyketonen siehe Abschnitt IV.1.5.).

Schema 4

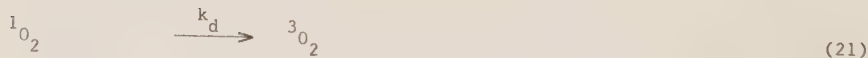
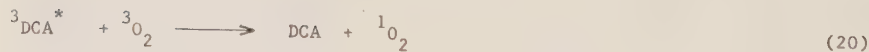
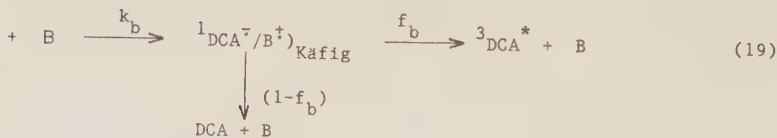
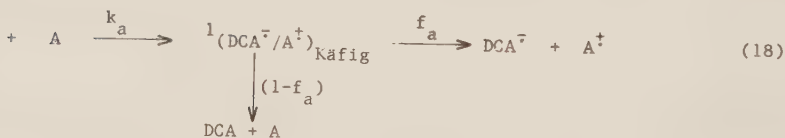
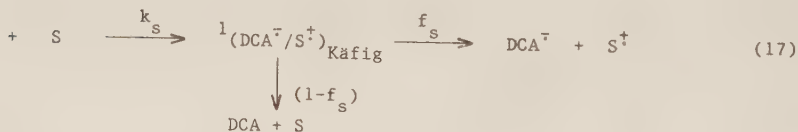
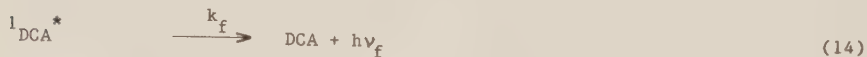


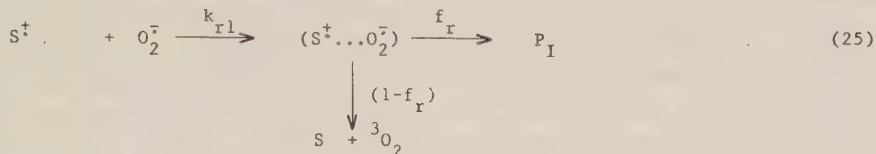
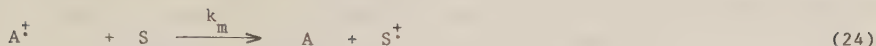
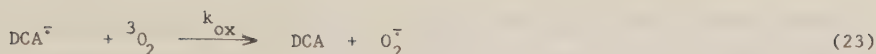
§ Acetophenon und Benzophenon sind nicht die einzigen Produkte, die entstehen. Es handelt sich vielmehr um ein komplexes Produktgemisch, aus dem die beiden wichtigsten Komponenten isoliert werden konnten.

II.6. Kinetik der DCA sensibilisierten Photooxygenierung

II.6.1. Formale Kinetik

Nach Gollnick (Lit.50) läßt sich die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der α, α' -Dimethylstilbene 15a und 15b in Gegenwart von Anisol oder $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ durch folgende Teilschritte hinreichend beschreiben:





Hierbei bedeuten: S = Substrat (z.B. 15a, 15b); A = Elektronen-Transfer-Vermittler (z.B. Anisol); B = Katalysator für induziertes Intersystem Crossing (z.B. (n-Bu)₄N⁺Br⁻); ¹(DCA⁻/S⁺)_{Käfig}, ¹(DCA⁻/A⁺)_{Käfig}, ¹DCA⁻/B⁺)_{Käfig} = Radikationenpaare im primären Lösungsmittelkäfig; DCA⁻, S⁺, A⁺ = freie, solvatisierte Radikationen; f_s und f_a = Bruchteil der Radikationen, die dem Lösungsmittelkäfig entkamen; f_b = Bruchteil der Radikationenpaare, die unter Elektronen-Rücktransfer zu ³DCA* + B reagieren; f_r = Bruchteil der Stoßkomplexe (S⁺...O₂⁻), die zur Bildung von P_I-Produkten führen, P_I = Produkte der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung und P_{II} = Produkte der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung.

Singulett-Sauerstoff-Bildung taucht in Gl. (16) und (20) auf. Gl. (16) beinhaltet die Löschung von ¹DCA* durch ³O₂. Dieser spinerlaubte Energie-Transfer ist möglich, da die Energielücke zwischen ¹DCA* und ³DCA* für die Bildung von ¹O₂ ausreicht (Lit. 54a). Reaktion (20) ist die wohlbekannte Quelle für ¹O₂ durch Triplett-Energie-Transfer, der wegen der langen Lebensdauer von ³DCA* in Gegenwart von Sauerstoffkonzentrationen, wie sie in gesättigten Lösungen vorherrschen, mit einer Effizienz von 1 stattfindet (Lit. 54a). Damit ist die Ausbeute an ³DCA* gleich der Ausbeute an ¹O₂. Aus der Löschung von ¹DCA* durch ³O₂ gehen nach Gl. (16) und (20) entsprechend 2 Moleküle ¹O₂ hervor.

Wegen der geringen Quantenausbeute des Intersystem Crossing ist die Reaktion (26) vernachlässigbar.



Eine weitere Quelle für $^3\text{DCA}^*$ und damit für $^1\text{O}_2$ ist das nach Reaktion (19) durch Br^- induzierte Intersystem Crossing. Inwieweit die Fluoreszenzlöschung durch Br^- über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus formuliert werden darf, ist offen. Da in Gegenwart von Br^- weder ein Exciplex mit $^1\text{DCA}^*$ noch bromierte Produkte auftauchen, nehmen wir an, daß die Löschung von $^1\text{DCA}^*$ durch Br^- über einen Stoßkomplex mit Charge-Transfer-Charakter erfolgt, und daß dabei $^3\text{DCA}^*$ und Br^- als Resultat eines internen Schweratom-effekts entstehen. Dieser Mechanismus wird in der Literatur für die Fluoreszenzlöschung von Aromaten durch Halogenidionen allgemein diskutiert (Lit.32,68).

Keine wesentliche Rolle spielt das durch die Dimethylstilbene oder Anisol hervorgerufene Intersystem Crossing nach Reaktion (27).



Im Gegensatz zur Fluoreszenzlöschung mit Br^- führt der Elektronen-Rücktransfer überwiegend zu den Grundzuständen von DCA, S oder A (Gl. 28 und 29), da keine Anzeichen auf das Entstehen größerer Mengen an Triplett-



Molekülen hinweisen §: entstünden $^3\text{DCA}^* + \text{S (A)}$ so müßte bei Erhöhung der Konzentration an 15a und 15b oder durch Zusatz von Anisol die Bildung der $^1\text{O}_2$ -Produkte zunehmen; entstünden DCA und $^3\text{S}^*$, so sollte in MeCN cis/trans-Isomerisierung stattfinden. Man beobachtet jedoch weder erhöhte $^1\text{O}_2$ -Bildung noch cis/trans-Isomerisierung mit 15a und 15b als Substrat. Der Elektronen-Rücktransfer nach den Gl. (28 und 29) zieht keine Nettoreaktion nach sich, sondern überführt lediglich die Anregungsenergie in Wärme.

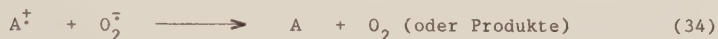
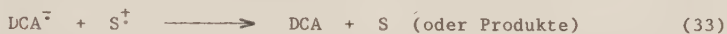
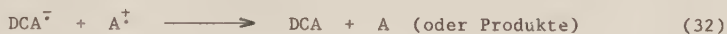
§ Jüngst wurde über das durch 2-Methyl-2-penten induzierte Intersystem Crossing $^1\text{DCA}^* \longrightarrow ^3\text{DCA}^*$ berichtet (Manring, Foote, Lit.54a). Doch werden so maximal 5% aller $^3\text{DCA}^*$ -Moleküle gebildet.

Haben die Radikationen DCA^- und A^+ erst einmal den primären Lösungs- mittelkäfig verlassen, so schließt sich ein sekundärer Elektronen-Transfer von DCA^- auf O_2 und von S auf A^+ an. Die Änderung der Freien Energie für diesen Prozeß ist gegeben durch (Gl.30 und 31),

$$\Delta G = 23,06 [E_{1/2}(\text{DCA}^-/\text{DCA}) - E_{1/2}(\text{O}_2^-/\text{O}_2)] \quad (30)$$

$$\Delta G = 23,06 [E_{1/2}(\text{S}/\text{S}^+) - E_{1/2}(\text{A}/\text{A}^+)] \quad (31)$$

mit $E_{1/2}$ = Reduktions- bzw. Oxidationspotential der beteiligten Spezies. Reaktion von O_2 mit DCA^- zu Superoxid O_2^- (Gl.25) ist exotherm mit $\Delta G = -2,5$ kcal/Mol (berechnet für $E_{1/2}(\text{DCA}^-/\text{DCA}) = -0,89$ V und $E_{1/2}(\text{O}_2^-/\text{O}_2) = -0,78$ V, Lit.33), der Elektronenübergang von S = 15a (15b) auf $\text{A}^+ = \text{Anisol}^+$ ist exotherm mit $\Delta G = -4,6(-3,2)$ kcal/Mol. (Oxidationspotentiale aus Tabelle 8). Damit sollten die Geschwindigkeitskonstanten k_{ox} und k_{m} in Gl (25) und (26) praktisch diffusionskontrollierte Werte erreichen. Dies bedeutet, daß die Reaktionen zweier Radikationen nach Gl. (32-34)



wegen der um mehrere Größenordnungen kleineren Konzentrationen der Radikationen nicht mit den sekundären Elektronen-Transfer-Reaktionen (23) und (24) konkurrieren können und deshalb vernachlässigbar sind. Nur die Radikationen mit dem niedrigsten Oxidations- bzw. Reduktionspotential, S^+ und O_2^- , können überleben und schließlich zu den P_1 -Photooxygenierungsprodukten reagieren; unter Umständen kann dabei zu einem gewissen Prozentsatz Elektronen-Rücktransfer (Gl. 25) stattfinden.

Entsprechend der Reaktionsfolge (13)-(25) ist die Bildungsgeschwindigkeit der Elektronen-Transfer-Produkte P_I und der Singulett-Sauerstoff-Produkte P_{II} durch die Gl. (35) und (36) gegeben (Gollnick, Lit. 50). Division von Gl. (35) durch (36) liefert Gl. (37), welche in der Form von Gl. (38) erlaubt, das Produktverhältnis $(P_I/P_{II})_t$ zu einem beliebigen Zeitpunkt der Umsetzung als Funktion der Konzentration an O_2 , Substrat S und der Zusätze A und B zu berechnen.

$$d[P_I]/dt = (I_a/N)(f_r f_s k_s [S] + f_r f_a k_a [A]) \quad (35)$$

$$d[P_{II}]/dt = (I_a/N)(2k_o [O_2] + f_b k_b [B]) \cdot [S] / ([S] + \beta) \quad (36)$$

mit $N = k_f + k_{ic} + k_o [O_2] + k_s [S] + k_a [A] + k_b [B]$, und $\beta = k_d/k_{r2}$

$$\frac{d[P_I]/dt}{d[P_{II}]/dt} = \frac{f_r f_s k_s [S] + f_r f_a k_a [A]}{2k_o [O_2] + f_b k_b [B]} \cdot \frac{[S] + \beta}{[S]} \quad (37)$$

$$(P_I/P_{II})_t = \frac{f_r f_s k_s [S]_m + f_r f_a k_a [A]}{2k_o [O_2] + f_b k_b [B]} \cdot \frac{[S]_m + \beta}{[S]_m} \quad (38)$$

mit $[S]_m = ([S]_o + [S]_t)/2$; $[S]_o$ = Anfangskonzentration von S, $[S]_t$ = Konzentration von S zur Zeit t, $[S]_m$ = mittlere wirksame Konzentration von S. Bei sehr kleinen Konzentrationen von O_2 und S verlieren die Gleichungen (35) und (36) ihre Gültigkeit, weil die Reaktionen (26) und (32 - 34) dann nicht mehr weiter vernachlässigbar sind.

II.6.2. Kinetische Ergebnisse

Zur Berechnung des Verhältnisses von P_I/P_{II} -Photooxygenierung nach Gl. (38) am Beispiel $S = \underline{15a}$ oder $\underline{15b}$. $A = \text{Anisol}$ und $B = (n\text{-Bu})_4N^+Br^-$ benötigt man die Fluoreszenzlöschkonstanten k_q^Q (Tabelle 7), den β -Wert für die Reaktion mit Singulett-Sauerstoff, gegeben durch k_d/k_{r2} , sowie die f_{rS^-} , f_{rA^-} und f_b -Werte, die die Effizienz ausdrücken, mit der der Stoßkomplex zwischen $^1DCA^*$ und $\underline{15a}$ oder $\underline{15b}$ bzw. Anisol und $(n\text{-Bu})_4N^+Br^-$ zu den P_I -Produkten führt. Die β -Werte von $\underline{15a}$ und $\underline{15b}$ sind von der durch Bengalrosa sensibilisierten Photooxygenierung in MeCN bekannt, $\beta_{\underline{15a}} = 0,014$ und $\beta_{\underline{15b}} = 0,11$ M (Lit.57).

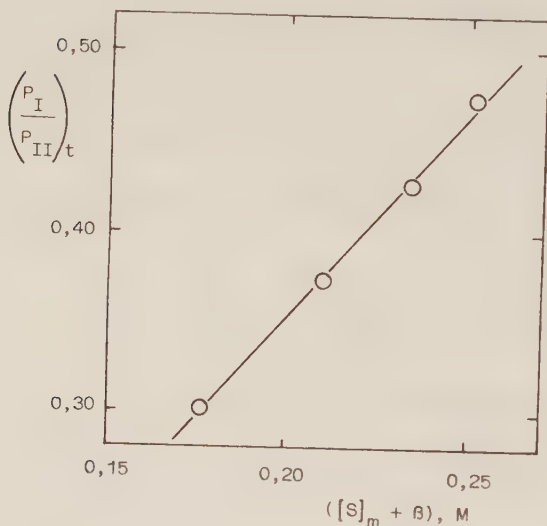
In Abwesenheit von Anisol und Bromid vereinfacht sich Gl. (38) zu:

$$\left(\frac{P_I}{P_{II}} \right)_t = \frac{f_r f_s k_s}{2k_o [O_2]} \cdot ([S]_m + \beta) \quad (39)$$

Damit resultiert bei der Auftragung von $(P_I/P_{II})_t$ gegen $([S]_m + \beta)$ eine Gerade mit der Steigung $f_r f_s k_s / 2k_o [O_2]$ und gestattet somit die Berechnung von f_{rS^-} . Experimentell läuft dies auf eine Bestimmung der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Konzentration an S hinaus. Die Abbildung 5 zeigt die Auftragung mit $S = \underline{15a}$. Da $k_{\underline{15a}}^Q$ und k_o aus der Messung der Fluoreszenzlöschung bekannt sind, und $[O_2] = 8,1 \cdot 10^{-3}$ M ist (in O_2 gesättigtem MeCN; siehe Tabelle 5, Fußnote), erhält man aus der Steigung der Geraden ($= 2,26 \text{ M}^{-1}$) für $f_{\underline{15a}}^r f_{\underline{15a}}^s = 0,014$.

Mit $S = \underline{15b}$ konnte wegen dessen beschränkter Löslichkeit keine solche rigorose Untersuchung der Produktverteilung als Funktion der Substratkonzentration durchgeführt werden. Jedoch erhält man mit der Bedingung, daß die nach Gl. (39) berechnete Verteilung $(P_I/P_{II})_{t,calc.}$ (berechnet mit $[S]_m = 0,65 [S]_o$) mit der Verteilung $(P_I/P_{II})_{exp.}$ in Tabelle 5 die bestmögliche Übereinstimmung zeigt, für die Faktoren $\frac{f_{\underline{15b}}^r}{f_{\underline{15b}}^s} = 0,009$ (berücksichtigt wurden die Belichtungen Nr. 12 und 13).

Abb. 5: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 15a in O_2 -gesättigtem MeCN bei 13°C. Experimentell ermitteltes Verhältnis $(P_I/P_{II})_{t,exp.}$ in Abhängigkeit von der Konzentration an S (= 15a); $[S]_o = 0,25$ M, $[S]_m = ([S]_o + [S]_t)/2$; (vgl. Tabelle 6, S. 26).



In Gegenwart von Anisol, aber in Abwesenheit von Bromid, gilt Gl. (40):

$$\left(\frac{P_I}{P_{II}}\right)_t = \frac{f_r f_s k_s [S]_m + f_r f_a k_a [A]}{2k_o [O_2]} \cdot \frac{[S]_m + \beta}{[S]_m} \quad (40)$$

Sie erlaubt die Berechnung des Verhältnisses $(P_I/P_{II})_{t,calc.}$ als Funktion von $[A]$ und $[S]_m$. Durch Vergleich mit $(P_I/P_{II})_{exp.}$ in Tabelle 4 und 5 erhält man für $f_r f_a = 0,020$ als Mittelwert, wenn für $f_r f_s$ die oben ermittelten Werte eingesetzt werden.

In Anwesenheit von Bromid, aber in Abwesenheit von Anisol, gilt Gl. (41):

$$\left(\frac{P_I}{P_{II}}\right)_t = \frac{f_r f_s k_s}{2k_o [O_2] + f_b k_b [B]} \cdot ([S]_m + \beta) \quad (41)$$

Mit $f_b \approx 1$ errechnet man $(P_I/P_{II})_{t,calc.} = 1/99$ und $2/98$ für die Belichtungen Nr. 1 bzw. 11 in Tabelle 4 und 5 in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies bedeutet, daß Bromid den Übergang vom Singulett- zum Triplett-DCA* quantitativ katalysiert.

Mit Hilfe dieser auf empirischem Wege gewonnenen f_{rs} , f_{ra} - und f_b -Werten und den Löschkonstanten aus Tabelle 7, läßt sich über die Gl. (38 - 41) das Verhältnis $(P_I/P_{II})_{calc.}$ in Abhängigkeit von $[S]$, $[A]$ und $[B]$ sowie $[O_2]$ berechnen. Die Brauchbarkeit des kinetischen Schemas und der f_{rs} , f_{ra} - und f_b -Werte findet ihren Ausdruck in der guten Übereinstimmung zwischen $(P_I/P_{II})_{exp.}$ und $(P_I/P_{II})_{calc.}$ in Tabelle 4 und 5.

Die kinetische Analyse liefert nur einen Wert für das Produkt f_{rs} und f_{ra} , wobei f_s den Anteil der Radikationenpaare festlegt, die aus dem primären Lösungsmittelkäfig entkommen, und f_r den Anteil von O_2 und S^+ , die bei der Rekombination Anlaß zur P_I -Produkten anstatt zu simplem Elektronen-Rücktransfer geben. Gelingt es, beide Beiträge voneinander zu separieren, so ist in einfacher Weise eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit, mit der die Radikationenpaare den primären Lösungsmittelkäfig verlassen, möglich. Eine tiefergehende Analyse der f_r - und f_s -Werte wurde von Gollnick erarbeitet (Lit. 50).

Wie bereits ausführlich diskutiert, führt die Elektronen-Transfer Löschung von $^1DCA^*$ durch die alkylsubstituierten Olefine 5 und 8 nicht zu Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukten (P_I). Diesem Befund muß hinsichtlich der f_{rs} -Werte Rechnung getragen werden: Die Effizienz der Bildung der P_I -Produkte, gegeben durch f_{rs}^5 und f_{rs}^8 , erreicht demnach praktisch den Wert Null, da entweder f_r oder f_s oder beide sehr klein werden.

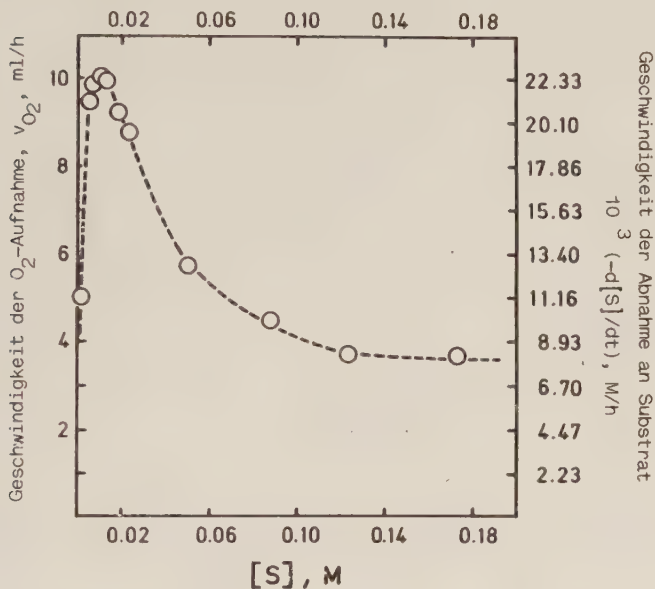
II.6.3. Reaktionsgeschwindigkeit und Quantenausbeute

Die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme bei den Photooxygenierungen konnte durch automatische Aufzeichnung des O_2 -Verbrauchs gegen die Zeit verfolgt werden (siehe exp. Teil). Da Überoxidation vernachlässigbar ist, nimmt die Konzentration an 15a proportional zum O_2 -Verbrauch ab. Durch Aufnahme von annähernd 1,0 Äquivalent O_2 bei den Belichtungen Nr. 2-4 (Tabelle 4) folgt für die Proportionalitätskonstante ein Wert von 1 §. Damit kann den Sauerstoff-Aufnahmekurven direkt die Geschwindigkeit der Abnahme an 15a entnommen werden. Die Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit v_{O_2} und damit entsprechend den zeitlichen Verbrauch $-d[15a]/dt$ von der Konzentration an 15a: beginnend mit $[15a] = 0,2$ M nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion mit abnehmender Konzentration an 15a bis etwa 0,05 M langsam zu; dann wächst die Geschwindigkeit rasch an, bis bei $[15a] = 0,01$ M ein Maximum erreicht ist; bei noch weiter sinkender Konzentration an 15a fällt die Geschwindigkeit schnell zu niederen Werten ab.

§ Nach dem Mechanismus der Produktbildung wie er in Schema 3 dargestellt ist, sollte eigentlich etwas weniger als 1 Mol O_2 aufgenommen werden, da mit einem Molekül O_2 zwei Moleküle der Verbindungen 18-20 gebildet werden. Jedoch bleibt der Anteil der Produkte 18-20 bei den Belichtungen Nr. 2-4 unter 10%, wodurch sich die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze der Sauerstoffmessung bewegt. Bei Konzentrationen über $[S] = 0,05$ M ist es ohnehin zweckmäßiger, bestimmte Konzentrationen einzuwiegen und jeweils nur die Anfangsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme zu bestimmen.

Abb.6: DCA - sensibilisierte Photooxygenierung von 15a in MeCN bei 13°C; Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als Funktion der Substratkonzentration.

$v_{O_2} = \gamma (-d[15a]/dt)$; $\gamma = 22400/50 = 448 \text{ ml/M}$; v_{O_2} umgerechnet auf Standardbedingungen (0°C, 760 Torr).



Wegen der Proportionalität zwischen v_{O_2} und der Quantenausbeute der Photooxygenierung (Gl.42) sollte die Kurvencharakteristik in Abbildung 6 auch bei der Auftragung der berechneten Quantenausbeute gegen die Substratkonzentration herauskommen.

$$v_{O_2} \text{ (ml } O_2/\text{h)} = \gamma (-d[S]/dt) = I_a \phi (-S) \quad (42)$$

Die Geschwindigkeit der Abnahme von S ist gegeben durch Gl.(43):

$$-d[S]/dt = d[P_I]/dt + d[P_{II}]/dt = I_a \phi (-S) \quad (43)$$

Damit läßt sich die Quantenausbeute $\phi(-S)$ als eine Summe aus den Beiträgen P_I - und P_{II} -Photooxygenierung ausdrücken:

$$\phi(-S) = \phi(P_I) + \phi(P_{II}) \quad (44)$$

Für den Fall $A = B = 0$, ist $\phi(P_I)$ und $\phi(P_{II})$ durch Gl. (45) und (46) gegeben,

$$\phi(P_I) = \frac{f_r f_s k_s [S]}{1/\tau(^1DCA^*) + k_o [O_2] + k_s [S]} \quad (45)$$

$$\phi(P_{II}) = \frac{2k_o [O_2]}{1/\tau(^1DCA^*) + k_o [O_2] + k_s [S]} \cdot \frac{[S]}{[S] + \beta} \quad (46)$$

welche für $S = 15a$ nach Einsetzen der bekannten Größen die Form der Gl. (47) und (48) annehmen

$$\phi(P_I) = \frac{2,16 [S]}{1,14 + 1,54 \cdot 10^2 [S]} \quad (47)$$

$$\phi(P_{II}) = \frac{0,972}{1,14 + 1,54 \cdot 10^2 [S]} \cdot \frac{[S]}{[S] + 0,014} \quad (48)$$

mit $\tau(^1DCA^*) = 15,3 \text{ ns}$ (Lit. 54a), $\beta \frac{15a}{r} = 0,014 \text{ M}$ (Lit. 57), $f \frac{15a}{r} f \frac{15a}{s} = 0,014$, $[O_2] = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (Lit. 58) und den Löschkonstanten aus Tabelle 7.

In der Abbildung 7 sind $\phi(-S)$, $\phi(P_I)$ und $\phi(P_{II})$ gegen die S-Konzentration für $S = 15a$ aufgetragen. Die durchgezogene Kurve $\phi(-S)$ ist nach den Gl. (44-48) berechnet. Die experimentellen Quantenausbeuten (als Punkte eingetragen) wurden über die Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeiten v_{O_2} aus Abb. 6 nach Gl. (42) erhalten, mit $\gamma = 22400/50 = 448 \text{ ml/Mol}$ (wegen Verwendung einer 20 ml fassenden Belichtungszelle) und $I_a = 63,46 \text{ ml Quanten/h}$ (entsprechend $0,142 \text{ M Quanten/h}$). I_a konnte als Steigung der Geraden, die bei der Auftragung der gemessenen v_{O_2} Werte (aus Abb.6) gegen die

berechneten $\phi(-S)$ (Abb.7) nach Gl.(42) resultiert, bestimmt werden (Abb.8). Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Quantenausbeuten, die beide einen Maximalwert für $\phi(-S)$ bei $[S] = 0,01$ M annehmen, spricht ebenfalls für die Gültigkeit des in den Gl.(13-25) vorgeschlagenen Reaktionsschemas.

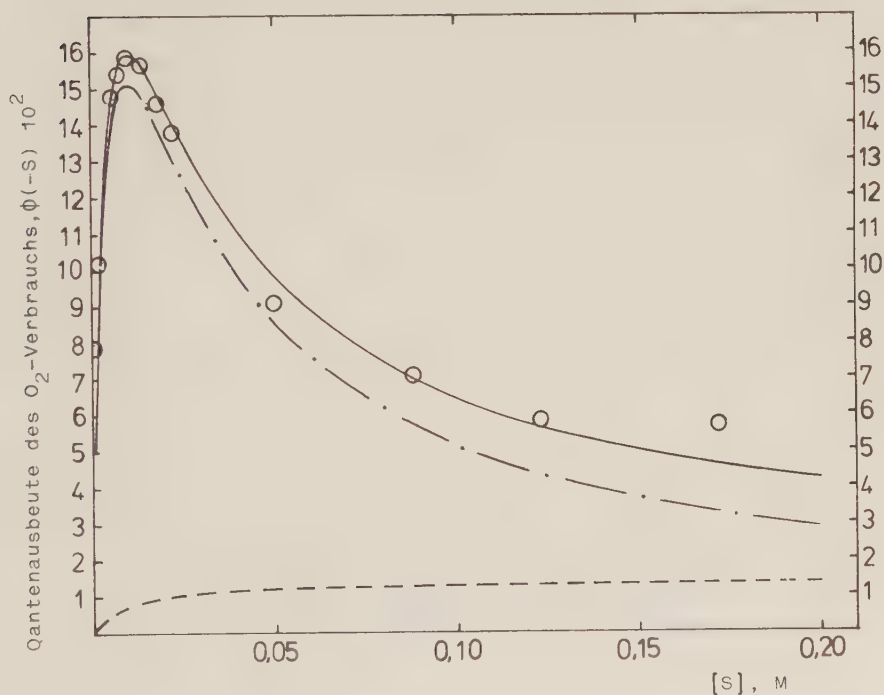
Abb.7: DCA sensibilisierte Photooxygenierung von 15a in MeCN bei 13°C; Quantenausbeute der Sauerstoffaufnahme (= Abnahme von S) als Funktion der Substratkonzentration

--- = $\phi(P_I)$ berechnet nach Gl.(47)

- · - · - = $\phi(P_{II})$ berechnet nach Gl.(48)

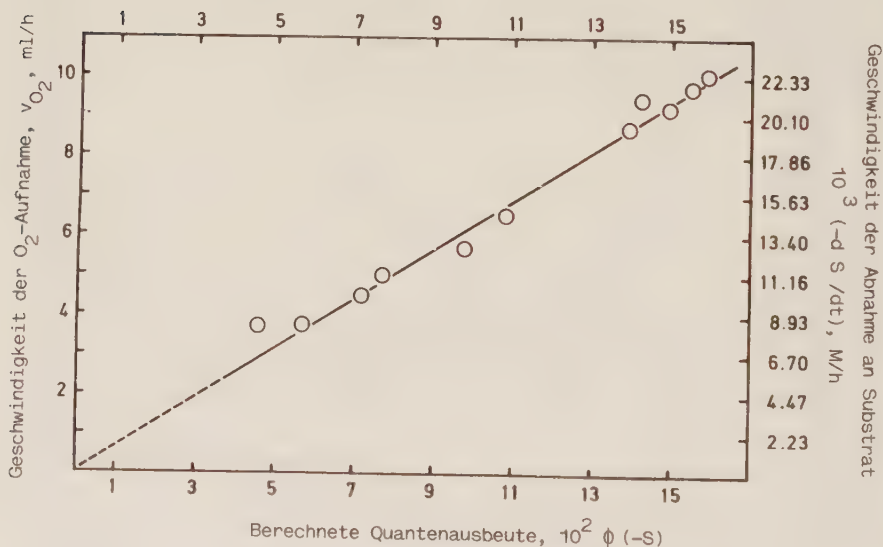
— = $\phi(-S) = \phi(P_I) + \phi(P_{II})$

(o) = experimentelle Werte (erhalten über v_{O_2}/I_a ; $I_a = 63,46$ ml Quanten/h).



Recht aufschlußreich sind die Beiträge $\phi(P_I)$ und $\phi(P_{II})$, die sich zur Quantenausbeute $\phi(-S)$ addieren. Entscheidend für den Kurvenverlauf bei der Auftragung von $\phi(-S)$ gegen S ist der Anteil $\phi(P_{II})$. [Tatsächlich zeigen auch Olefine, wie 5 und 8, die bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung in MeCN keine Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukte geben, eine ähnliche Abhängigkeit der Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeit von der Substratkonzentration.] Abnehmende Konzentration an S begünstigt die Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung, da O_2 mit S um $^1DCA^*$ konkurriert. $\phi(P_I)$, der Anteil der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung nimmt ab einer Konzentration $[S] = 0,05$ M nur noch unbedeutend zu, so daß er von da an als konstant bezeichnet werden kann.

Abb.8: DCA- sensibilisierte Photooxygenierung von 15a in MeCN bei 13°C; Auftragung der experimentell bestimmten Sauerstoff-Aufnahmegeschwindigkeiten gegen die berechneten Quantenausbeuten. Steigung = $I_a = 63,46$ ml Quanten/h = 0,142 M Quanten/h.



II.7. Zusammenfassung

Die Olefine Limonen, 2-Methyl-2-buten und cis- und trans-Dimethylstilben löschen die Fluoreszenz von DCA^{*} in MeCN wie in CCl₄ mit nahezu diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten. Während in CCl₄ Exçiplexbildung beobachtet werden kann, führt die Löschung in MeCN unter Elektronen-Transfer zur Bildung von Radikationen.

DCA-sensibilisierte Photooxygenierungen können über zwei Mechanismen ablaufen, über Singulett-Sauerstoff (P_{II}) und über Elektronen-Transfer (P_I). Die Hauptquelle für Singulett-Sauerstoff beruht auf der Löschung von ¹DCA^{*} durch ³O₂, eine Reaktion, die die Bildung von zwei Molekülen ¹O₂ nach sich zieht. In CCl₄ als Lösungsmittel, wo Elektronen-Transfer energetisch ungünstig ist, wird nur die Singulett-Sauerstoff-Reaktion beobachtet.

Der Anteil der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung wird von den Fluoreszenzlöschkonstanten k_q und den Faktoren f_rf_s, die den Bruchteil der Radikationenpaare angeben, die letztlich (P_I)-Photooxygenierungsprodukte bilden, bestimmt.

(P_I)-Photooxygenierungsprodukte konnten nur mit cis- und trans-Dimethylstilben als Substrat erhalten werden. Mit Limonen und 2-Methyl-2-buten entstehen auch in MeCN nur die Singulett-Sauerstoff-Produkte. Vermutlich nehmen die Faktoren f_rf_s für die beiden alkylsubstituierten Olefine sehr kleine Werte an. Die Trennung des Radikationenpaares in freie, solvatisierte Radikationen kann hier anscheinend nicht mit dem Elektronen-Rücktransfer innerhalb des primären Lösungsmittelkäfigs konkurrieren. Vergleicht man die Stabilisierung alkylsubstituierter mit arylsubstituierten Olefin-Radikationen, so wird das unterschiedliche Reaktionsverhalten verständlich: bei arylsubstituierten Radikalkationen ist die Ladungs- wie die Spindichte über die aromatischen Ringe delokalisiert, während sie bei den alkylsubstituierten Radikalkationen an den C-Atomen, die die ursprüngliche C=C-Doppelbindung bildeten, lokalisiert ist. Die damit verbundene höhere Reaktivität von alkylsubstituierten Radikalkationen macht den Elektronen-Rücktransfer mitunter so rasch, daß die Lebensdauer des primären Radikationenpaares nicht mehr zur Trennung in freie Radikationen ausreicht.

Wenn Allylhydroperoxide bei DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen im Rahmen dieser Untersuchungen auftraten, dann waren sie das Resultat einer Singulett-Sauerstoff-Reaktion. Anzeichen für das Entstehen eines En-Produkts über Elektronen-Transfer fehlen gänzlich. Ebenso wird keine Bildung von Allylhydroperoxiden via H-Abstraktion bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von Trimethylethylen, Limonen und den α, α' -Dimethylstilbenen gefunden.

III. Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von 1.1-disubstituierten Alkenen

- Bildung von 1.2-Dioxanen §

Einführung

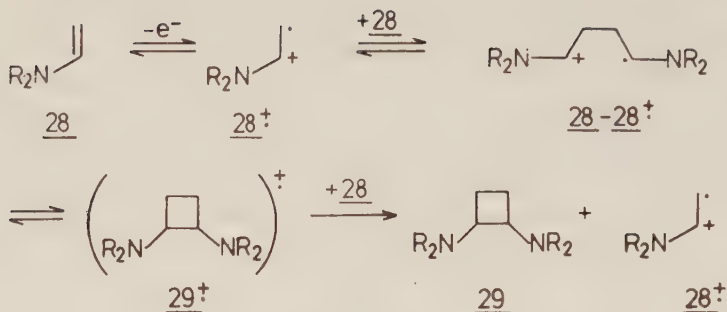
Alkene, insbesondere Donor-substituierte Alkene, stellen ein ergiebiges Experimentierfeld bei der Untersuchung photochemischer Elektronen-Transfer-Reaktionen dar. Von den Olefin-Radikalkationen, die im Zuge der Wechselwirkung eines Olefins mit einem angeregten Akzeptormolekül entstehen, können unimolekulare Reaktionen wie Isomerisierungen und Umlagerungen, und bimolekulare Reaktionen, im wesentlichen Cycloadditionen, Addition von Nukleophilen, Donor-Akzeptor-Additionen ausgehen (eine Zusammenfassung findet sich in Lit.33).

Die Dimerisierung eines Olefins über das Radikalkation zum Cyclobutan wurde erstmals mit N-Vinylcarbazol 28 beobachtet.

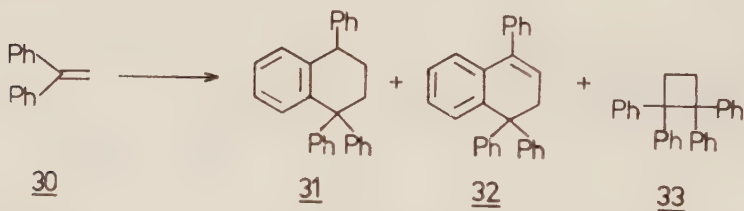


Ellinger fand das trans-Kopf-Kopf-Cycloaddukt 29 bei der Reaktion mit Chloranil in Methanol (Lit.71). Dasselbe Addukt erhält man auch bei der elektrochemischen anodischen Oxidation (Lit. 72) oder bei der Oxidation mit Metallionen (Lit. 73, 74). Die photosensibilisierte Dimerisierung des N-Vinylcarbazols wurde eingehend von Ledwith und Mitarbeitern untersucht (Lit. 46, 75, 76). Die experimentellen Befunde stehen im Einklang mit einem primären Elektronen-Transfer vom Olefin auf den elektronisch angeregten Sensibilisator. Addition des Radikalkations 28⁺ an ein Ausgangsmolekül erzeugt das dimere 1.4-Radikalkation 28-28⁺, welches zum Cyclobutan Radikalkation 29⁺ cyclisiert. Die Reaktion wird durch Übertragung eines Elektrons von einem Molekül 28 auf 29⁺ abgeschlossen (Schema 5, Lit. 46, 75). Der darin beinhaltete Kettenmechanismus findet experimentell seinen Ausdruck in den hohen Quantenausbeuten um 10.

§ Siehe hierzu die Mitteilungen, K. Gollnick, A. Schnatterer, Lit. 69, 70.

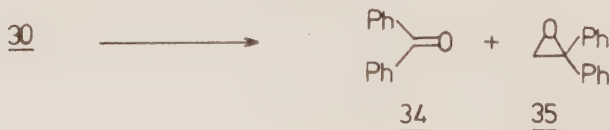


Neben der [2+2]-Cycloaddition geben verschiedene Olefine auch [2+4] Cycloaddimere. Beide Typen von Dimeren werden bei der Elektronen-Transfer-photosensibilisierten Reaktion von 1.1-Diphenylethylen 30 erhalten (Lit. 47a, 77).



Die Dimerisierung verläuft auch hier über die sterisch am wenigsten gehinderte Addition unter Ausbildung des stabilsten 1.4-Radikalkations ab. Energetische Überlegungen sowie eine Quantenausbeute unter 1 sprechen gegen einen Kettenmechanismus bei der Bildung der [2+4]-Addukte 31 und 32 (Lit.77).

Bei der DCA-sensibilisierten Elektronen-Transfer-Reaktion von 30 in Gegenwart von O₂ fanden Foote und Mitarbeiter die oxygenierten Produkte Benzophenon 34 und 2.2-Diphenyloxiran 35 (Lit.9).

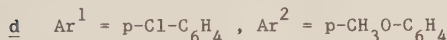
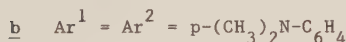
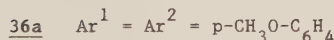
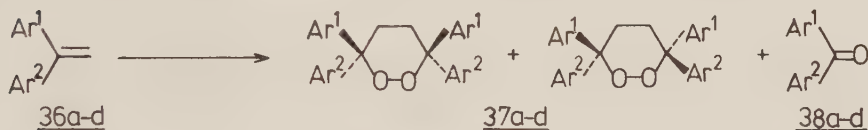


Diese Ergebnisse stellten den Ausgangspunkt für meine Untersuchungen über die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol und einigen 1.1-diarylsubstituierten Ethylenen dar.

III.1. 1.2-Dioxane durch DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Alkenen

III.1.1. Photooxygenierung von elektronenreichen 1.1-Diarylethylenen

Belichtet man die Olefine 36a-d in MeCN (0,025-0,05M) in Gegenwart von DCA und Sauerstoff bei 13°C, so nimmt die Lösung in einer außerordentlich raschen Reaktion 1/2 Äquivalent Sauerstoff auf. Mit den Olefinen 36a und 36b fällt noch während der Belichtung ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, bei dem es sich um die Dioxane 37a und 37b handelt. Die Dioxane 37c und 37d erhält man kristallin nach Abdampfen des Lösungsmittels als cis/trans Gemisch vom Verhältnis 1 : 1.



Das ¹H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt nach Abziehen des Lösungsmittels zeigt quantitative Umsetzung und spektroskopische Ausbeuten der Dioxane von 90 - 100%. Als Nebenprodukt treten bis zu 10 % der Ketone 38a-d auf. Die Dioxane 37a-d besitzen als Peroxide eine beachtliche Stabilität. Sie können leicht umkristallisiert werden und weisen Zersetzungspunkte von z.T. über 200°C auf. Die Tabelle 9 faßt die Resultate zusammen.

Tab. 9: DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 1.1-Diarylethethylenen in MeCN bei 13°C;

Olefin ^(a) <u>36</u>	Produktverteilung ^(b)		Isolierte Ausbeute <u>37</u> %	Schmp. <u>37</u> (°C)
	<u>37</u> %	<u>38</u> %		
<u>a</u>	97	3	90	211-212
<u>b</u>	100	0	88	181-182
<u>c</u>	100	0	94	133-144 ^(c)
<u>d</u>	90	10	77	175-187 ^(c)

(a) eingesetzte Konzentration = 0,025 M;

(b) spektroskopisch bestimmt (¹H-NMR);

(c) cis/trans Gemisch; entspricht nach dem Umkristallisieren nicht mehr einer 1:1 Mischung (siehe auch exp. Teil).

Das Dioxan 37a wurde bereits 1947 beschrieben (Wittig und Gauss, Lit.78). Es entstand als Nebenprodukt in 4 %iger Ausbeute beim Aussetzen einer Lösung von 36a während eines Jahres an Luft. In jüngerer Zeit konnte Haynes (1978) eine Reihe von Dioxanen, darunter auch 37a durch Umsetzung der entsprechenden Olefine in CH₂Cl₂ mit SbCl₅ und Sauerstoff bei -75°C unter Belichtung darstellen (Lit.79). Nach Beginn unserer Untersuchungen berichteten Mattes und Farid über die Bildung von 1.2-Dioxanen durch Tetracyanoanthracen sensibilisierte Photooxygenierung von 36a und b (Lit.33).

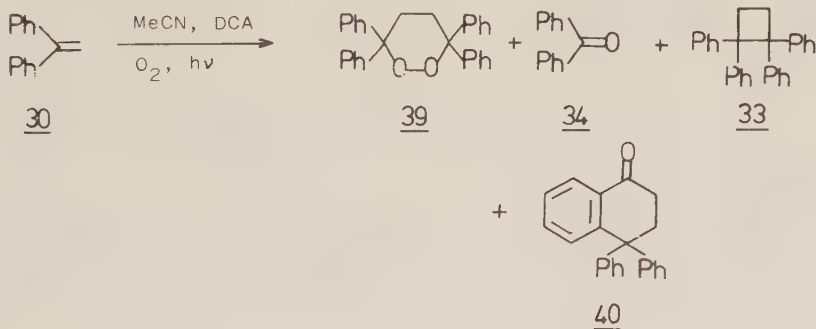
Zur Bildung der Dioxane durch sensibilisierte Photooxygenierung kommt es nur bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie MeCN oder Aceton und von Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren wie z.B. DCA. In MeCN mit RB als Sensibilisator, ebenso wie in den unpolaren Lösungsmitteln CCl₄ und Benzol mit TPP oder DCA als Sensibilisator bleibt die Umsetzung selbst nach 20 Stunden Belichtung unvollständig. Dabei treten bisher nicht-identifizierte Produktgemische auf. Die Entstehung der Dioxane 37a-d über eine Singulett-Sauerstoff Reaktion kann damit ausgeschlossen werden.

Die Geschwindigkeit der Dioxanbildung bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung hängt in sehr hohem Maße von der Vorbehandlung und Reinheit des verwendeten Lösungsmittels ab. Lösungsmittel schlechter Qualität können die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme um ein Vielfaches erniedrigen. Auffällig ist dabei die parallel zur Reaktionsverlangsamung verlaufende Zunahme der Ketonbildung auf Kosten der Dioxane.

III.1.2. Photooxygenierung von 1.1-Diphenylethylen

Die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 1.1-Diphenylethylen 30 in MeCN läuft hinsichtlich der Produktbildung nicht so glatt ab wie die der elektronenreicheren Ethylene 36a-d.

Neben den Hauptprodukten Benzophenon 34 (ca. 50%) und dem Dioxan 39 (ca. 25%) entstehen noch in kleineren Mengen die Verbindungen 33 und 40.[§]



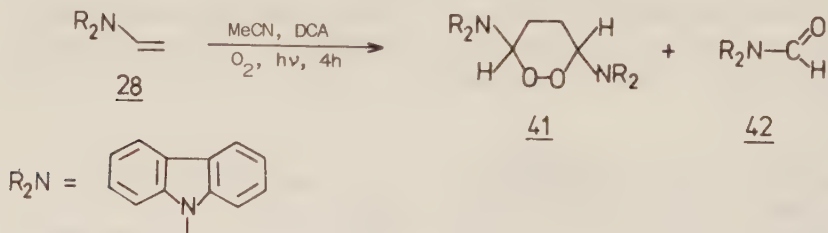
[§] Dieselben Produkte fanden auch Mattes und Farid bei der Tetracyano-anthracen-sensibilisierten Photooxygenierung von 1.1-Diphenylethylen (Lit. 33). Deren Ergebnisse standen mir erst Mitte August 1984, nach Beendigung dieses Teils der Arbeit, zur Verfügung (Bisher unveröffentlichte Ergebnisse von Mattes und Farid, mitgeteilt in ihrem Review-Artikel, Lit. 33).

Die Produktverteilung ist von der Konzentration an eingesetztem 1,1-Diphenylethylen abhängig. Durch eine hohe Olefinkonzentration werden die Dimerisierungsprodukte 39, 33 und 40 begünstigt. §

Das Dioxan 39 fällt wegen seiner geringen Löslichkeit während der Belichtung als feiner Niederschlag aus und wird wiederholt abgetrennt. Die Isolierung der Produkte 33,34 und 40 erfolgt anschließend durch Säulenchromatographie des Rohprodukts.

III.1.3. Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol

N-Vinylcarbazol 28 gibt bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung in MeCN das Dioxan 41 neben Spuren von N-Formyl-carbazol 42.

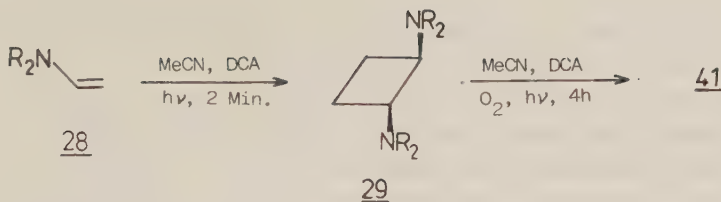


Das Dioxan 41 ist in der Literatur bereits beschrieben. Es konnte durch DCA-sensibilisierte Photooxygenierung des Cyclobutans 29 erhalten werden (Mizuno et al. 1983, Lit.80).

Spektroskopische Hinweise auf das Vorliegen von 41 als cis/trans-Gemisch fehlen. Die Stereochemie ist bisher ungeklärt; d. h., ob eine trans-Anordnung der Carbazolgruppen wegen der dabei möglichen diäquatorialen Stellung der Substituenten vorliegt, ist unbekannt.

Bricht man die Belichtung vor Aufnahme der äquivalenten Menge Sauerstoff ab, so findet man dennoch kein Ausgangsmaterial mehr, dafür aber das Dimere 29. Da 29 über eine Elektronen-Transfer-Reaktion aus N-Vinylcarbazol entsteht und bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 29 das Dioxan 41 gebildet wird, liegt die Annahme, 29 stelle ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Dioxans 41 aus N-Vinylcarbazol dar, auf der Hand.

§ Zur Konzentrationsabhängigkeit der Produktbildung siehe Lit. 33.



Wir fanden eine sehr rasche Bildung des Dimeren 29 bei der Belichtung von N-Vinylcarbazol mit DCA als Sensibilisator in polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von O₂ ebenso wie - sogar noch etwas schneller - unter N₂^s. Bei der Photooxygenierung von 28 sind unter unseren Belichtungsbedingungen bereits nach einer Minute 60 % an 28 zum Dimeren 29 abreagiert; nach 1 1/2 Minuten, als die Sauerstoffaufnahme der Lösung einsetzte, waren schon mehr als 95 % an 28 ins Dimere 29 überführt. Im Laufe weiterer 4 Stunden Belichtung wurden dann 0,62 Mol Sauerstoff aufgenommen und das Dioxan 41 wurde quantitativ gebildet.

III.2. Mechanismus der Dioxanbildung

III.2.1. Fluoreszenzlöschung von DCA unter Elektronen-Transfer

Wie schon im Abschnitt II.3.2.2. ausführlich dargelegt wurde, kann die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Olefinen über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen, wenn das Olefin ein guter Elektronen-Donor mit einem Oxidationspotential unter ~2 V ist. Ausgangspunkt ist die über Elektronen-Transfer ablaufende Fluoreszenzlöschung von DCA durch die Donoren. In Tabelle 10 sind die nach Gleichung (4) berechneten Freien Energien für einen Elektronen-Transfer von den Olefinen 36a-d, 30 und 28 sowie von dem Dimerisierungsprodukt 29 auf ¹DCA* zusammengestellt. Der Elektronenübergang ist in allen untersuchten Fällen exotherm.

§ Ledwith berichtete bezüglich der photosensibilisierten Cyclodimerisierung von 28, daß eine Reihe von Sensibilisatoren (u.a. Benzophenon, Acetophenon, Methylenblau und Rhodamin 6G) die Dimerisierung nur in Gegenwart von Sauerstoff sensibilisieren, während andere (Anthrachinon, Fluorenon, Chloranil) auch in Abwesenheit von Sauerstoff wirksam sind (Lit.75,76).

Die Geschwindigkeitskonstanten k_q der Fluoreszenzlöschung von DCA durch 36a und 30 (Tabelle 10), die repräsentativ für die aufgeführten Olefine stehen sollen, sowie durch das Cyclobutan 29 erreichen in MeCN diffusionskontrollierte Werte. Diese Löschkonstanten sind mit einer Fluoreszenzlöschung über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus vereinbar; nach der Theorie von Rehm und Weller (Abschnitt II.3.2.2., Abb.4) erreicht die Elektronen-Transfer-Fluoreszenzlöschung diffusionskontrollierte Geschwindigkeit für den Fall, daß $\Delta G \leq -5$ kcal/Mol für den Elektronenübergang wird.

Tab. 10: Oxidationspotentiale und experimentelle Fluoreszenzlöschkonstanten verschiedener Substrate; Freie Energie für einen Elektronen-Transfer vom Substrat auf $^1\text{DCA}^*$ in MeCN.

$\text{R}^2\text{R}^1\text{C}=\text{CH}_2$			$E^{0x} \text{ (a)}$ V	$\Delta G^{(b)}$ kcal/Mol MeCN	$10^{-10} k_q$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ MeCN
R^1	R^2				
p-MeO-C ₆ H ₄	p-MeO-C ₆ H ₄	<u>36a</u>	1,32	-16,83	1,7 ^(c)
p-Me ₂ N-C ₆ H ₄	p-Me ₂ N-C ₆ H ₄	<u>36b</u>	0,66	-32,05	-
p-MeO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>36c</u>	1,38	-15,45	-
p-MeO-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	<u>36d</u>	1,44	-14,07	-
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>30</u>	1,88	-12,22	0,85 ^(d)
Carbazol-9-yl	H	<u>28</u>	1,30	-17,3	-
trans-1.2-Di(carbazol-9-yl)cyclobutan		<u>29</u>	1,35	-16,1	2,89 ^(e)

(a) irreversible Oxidationspotentiale (gegen SCE in CH₃CN) bestimmt durch cyclische Voltammetrie; mit 28 und 29 ließ sich der Cyclus mit derselben Lösung nicht wiederholen.

(b) berechnet nach der Rehm-Weller Gleichung (Gl.4, S.32; beachte hierzu auch die Fußnote S.33).

(c) nach Lit. 81; (d) nach Lit. 41.

(e) berechnet aus $k_q \tau(^1\text{DCA}^*) = 442 \text{ M}^{-1}$ (Lit.80) mit $\tau(^1\text{DCA}^*) = 15,3 \text{ ns}$ (Lit.41)

III.2.2. Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 36a-d, 30 und 28 in MeCN wurden bei der Anfangskonzentration von 0,025 M durch Vergleich der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten mit der von trans-Stilben ebenfalls bei 0,025 M bestimmt. Die Quantenausbeute der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von trans-Stilben in MeCN ist aus der Literatur bekannt: $\phi = 0,5$ für die Abnahme des trans-Stilbens bei der Konzentration 0,02 M (Lit. 9). Mit diesem Wert wurde die Quantenausbeute für die Abnahme des trans-Stilbens bei der Konzentration 0,025 M zu 0,04 abgeschätzt. Die Tabelle 11 bringt die Anfangsgeschwindigkeiten der Sauerstoffaufnahme v_o (entnommen den Sauerstoffaufnahmekurven; siehe exp. Teil S. 149) sowie die daraus berechneten Quantenausbeuten der O_2 -Aufnahme $\phi(O_2)$ und der Abnahme der Olefine S, $\phi(-S)$ im Überblick.

Tab. 11: Quantenausbeuten der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Olefine S bei der Anfangskonzentration $S = 0,025$ M in MeCN bei 13°C; siehe Text.

Olefin S	O_2 -Verbrauch je Molekül Olefin	v_o ml/Std.	$\frac{v_o}{v_o^o}$	$\phi(O_2)$	$\phi(-S)^{(a)}$
<u>36a</u>	0,50	78,3	10,3	4,15	8,3
<u>36b</u>	0,50	29,3	3,9	1,55	3,1
<u>36c</u>	0,50	142,9	18,9	7,55	15,1
<u>36d</u>	0,55	31,1	4,1	1,6	2,9
<u>30</u>	0,80	21,4	2,8	1,1	1,4
<u>28</u>	0,62	13,9	1,8	0,7 ^(b)	0,7 ^(b)
tr-Stil- ben	1,0	7,6= v_o^o			0,4

(a) siehe Text!

(b) Quantenausbeute für die Abnahme des Cyclobutans 29

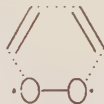
Da die Dioxane sich aus 2 Molekülen Olefin und 1 Molekül Sauerstoff aufbauen, ist der O_2 -Verbrauch im Falle der Olefine 36a-c, die bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung fast ausschließlich die Dioxane geben, gleich 0,5 Mol. $\phi(-S)$ ist damit doppelt so groß wie $\phi(O_2)$. Mit dem Olefin 36d, welches außer zum Dioxan noch in einer Nebenreaktion in nennenswertem Ausmaß zum Keton photooxygeniert wird (Tabelle 9), ist der O_2 Verbrauch etwas höher. $\phi(-S)$ errechnet sich deshalb nicht mehr als doppelt so groß wie $\phi(O_2)$, sondern anteilmäßig etwas geringer. Ebenso verhält es sich mit dem Olefin 30. Eine Kettenreaktion sollte dann vorliegen, wenn $\phi(O_2) > 1$ oder $\phi(-S) > 2$ ist. Dies trifft für die Olefine 36a-d zu, deren Quantenausbeuten zum Teil erheblich darüber liegen.

III.2.3. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Anders als die im Kapitel II behandelten Dimethylstilbene sind die Olefine 36a-d, 30 und 28 sehr schlechte Singulett-Sauerstoff Akzeptoren. Dies zeigt sich in der geringen Reaktivität bei Belichtungen in Gegenwart von Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren z.B. TPP oder RB. Singulett-Sauerstoff kann deshalb nicht für die Bildung der Dioxane und Ketone bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung dieser Olefine in MeCN verantwortlich sein. Die negativen Freien Energien für einen Elektronen-Transfer von den Olefinen 36a-d, 30 und 28 auf $^1DCA^*$, sowie die hohen Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenzlöschung von DCA durch 36a und 30 machen vielmehr einen Elektronen-Transfer-Mechanismus wahrscheinlich.

Die Ketone 37a, 37d, 34 und 42 sind keine Sekundärprodukte der Dioxane, da sie weder thermisch noch photochemisch unter den Belichtungsbedingungen ($13^\circ C$, > 405 nm) aus diesen erzeugt werden können.

Rein formal entstehen die Dioxane durch eine $[2+2+2]$ -Cycloaddition.



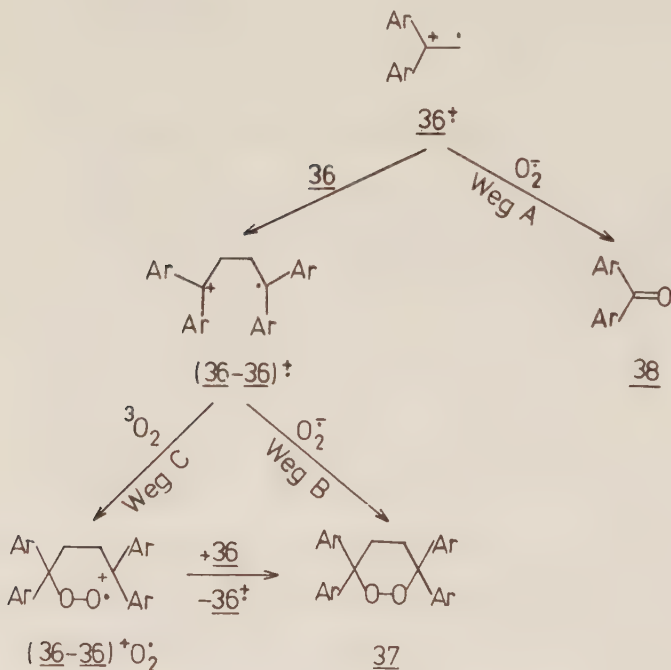
Ein plausibler Reaktionsweg zu den Dioxanen 37a-d und den Ketonen 38a-d aus den entsprechenden Olefinen ist in Schema 6 skizziert. Elektronen-Transfer vom Olefin 36 auf $^1\text{DCA}^*$ führt zur Bildung der Radikationen DCA^- und 36^+ . Reaktion von 36^+ mit O_2^- - letzteres geht durch sekundären Elektronen-Transfer von DCA^- auf O_2 hervor - liefert auf dem Weg über ein intermediäres Dioxetan das Keton 38 (Weg A). Dieser Weg A entspricht dem von Foote vorgeschlagenen Mechanismus der DCA sensibilisierten Photooxygenierung von Olefinen wie den Stilbenen, Tetraphenylethylen u.a., die hauptsächlich Ketone geben (Lit. 9). Er spielt bei den Olefinen 36a-d nur eine untergeordnete Rolle, da die Addition von 36^+ an ein Ausgangsmolekül 36 zum 1.4-Radikalkation $(36-36)^+$ dominiert, mit der die Reaktion von 36^+ mit O_2^- nicht konkurrieren kann. Vom 1.4-Radikalkation $(36-36)^+$ aus können wir zwei Wege betrachten, die beide zu den Dioxanen führen: Die Wechselwirkung von $(36-36)^+$ mit O_2^- kann direkt die Dioxane 37 liefern (Weg B); die Wechselwirkung von $(36-36)^+$ mit $^3\text{O}_2$ ergibt das Addukt $(36-36)^+\text{O}_2^+$, welches mit einem Molekül 36 unter Elektronen-Transfer zu den Dioxanen 37 reagiert und dabei ein neues Radikalkation 36^+ erzeugt (Weg C). Weg B sollte mit einer Quantenausbeute für die Abnahme des Olefins von maximal 2 stattfinden, während Weg C einen Kettenmechanismus beinhaltet, dessen Quantenausbeuten über 2 sein können. Zum Kettenabbruch kommt es durch Rekombination von Radikationen z.B. $(36-36)^+$ und O_2^- , $(36-36)^+\text{O}_2^+$ und DCA^- .

Da sich die beobachteten Quantenausbeuten zwischen 3 und 15 bewegen, steht ein Kettenmechanismus, wie in Weg C vorgeschlagen, mit den experimentellen Befunden in Einklang.

Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 30 tauchen neben den Produkten Benzophenon und dem Dioxan 39, deren Bildung ebenfalls über Weg A und Weg B bzw. C erklärt werden kann, auch noch das Dimere 33 sowie das Keton 40 auf. Anscheinend wird das dimere 1.4-Radikalkation $(30-30)^+$ des 1.1-Diphenylethylens nicht quantitativ von O_2 abgefangen, sondern abstrahiert in Konkurrenz dazu selbst ein Elektron entweder von 30 oder einem der möglichen Radikalanionen (O_2^- , DCA^-), und liefert auf diese Weise das Dimere 33. Nach den Beobachtungen von Mattes und Farid (Lit. 33) löscht 33 die Fluoreszenz von DCA nicht. Demnach sollte 33 irreversibel unter den Belichtungsbedingungen gebildet werden und nicht das Zwischenprodukt auf dem Weg zum Dioxan 39 sein. Die Entstehung von 40 ist

bisher noch unklar. Weitere Untersuchungen zur Photooxygenierung von 30 wurden nicht durchgeführt.

Schema, 6

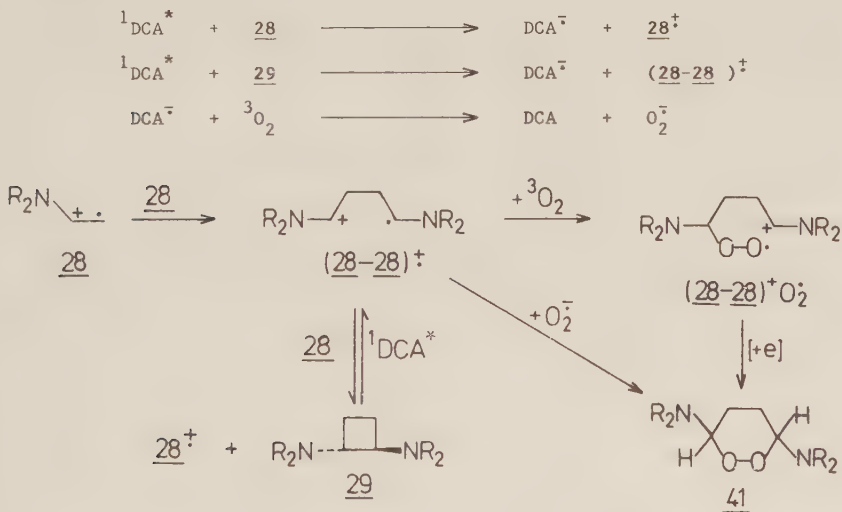


III.2.4. Trans-1.2-Di(carbazol-9-yl)cyclobutan als Zwischenstufe bei der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol.

Die DCA - sensibilisierte Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol 28 zum Dioxan 41 läuft über das 1.2-Di(carbazol-9-yl)cyclobutan 29 als einem isolierbaren Zwischenprodukt ab. Während das Cyclobutan in einer sehr raschen Reaktion über einen Kettenmechanismus mit Quantenausbeuten über 1 (Lit. 75) gebildet wird, findet die nachfolgende Photooxygenierung lediglich mit einer Quantenausbeute von 0,7 statt. Der Mechanismus der Dioxanbildung wie er in Schema 6 vorgeschlagen wurde, muß für diesen Fall etwas modifiziert werden (Schema 7).

Die Addition von Sauerstoff an das dimere Radikalkation $(28-28)^{\cdot+}$ kann offensichtlich nicht mit der Abstraktion eines Elektrons von einem Ausgangsmolekül 28 durch $(28-28)^{\cdot+}$ konkurrieren. Erst wenn praktisch kein Olefin 28 mehr vorhanden ist, hat die Addition des Sauerstoffs an $(28-28)^{\cdot+}$ zum oxygenierten Radikalkation $(28-28)^{\cdot+}O_2^{\cdot-}$ oder die Vereinigung von $(28-28)^{\cdot+}$ mit $O_2^{\cdot-}$ eine Chance. Da die Quantenausbeute von 0,7 für

Schema 7



die Abnahme des Cyclobutans nicht für einen Kettenmechanismus spricht, und DCA^- sehr effektiv durch O_2 unter Bildung von O_2^- gelöscht wird, wird das Dioxan 41 am ehesten aus der Reaktion von $(\text{28-28})^+$ mit O_2^- hervorgehen. Die reversible Öffnung des Cyclobutanrings zu $(\text{28-28})^+$, durch Elektronen-Transfer von 29 auf $^1\text{DCA}^*$, läßt letztlich das gesamte Ausgangsmaterial in das Dioxan münden.

Mit den Olefinen 36a-d konnte bei der DCA sensibilisierten Photooxygierung zu keinem Zeitpunkt der Belichtung ein Cyclobutan nachgewiesen werden. Führt man die Belichtungen von 36a-d unter N_2 durch, so findet keine Umsetzung, auch keine Dimerisierung, statt, selbst bei einer Belichtungsdauer von 4 Stunden (zu quantitativem Umsatz in Gegenwart von Sauerstoff benötigt man unter sonst gleichen Bedingungen lediglich 10 Minuten).

III.2.5. Bedingungen für einen Kettenmechanismus

Der Elektronen-Transfer vom Edukt (z.B. 36) auf das Radikalkation des Produkts ($\text{36-36}^+\text{O}_2^-$) stellt den kettenverlängernden Schritt bei Elektronen-Transfer-Reaktionen über einen Kettenmechanismus dar. Die Möglichkeit dieses Prozesses hängt von der Differenz zwischen den Oxidationspotentialen beider Komponenten ab und setzt voraus, daß das Produkt erst als Radikalkation gebildet wird. Die Freie Energie für den kettenverlängernden Schritt ist durch Gl.(51) gegeben:

$$\Delta G = 23,06 \left[E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Edukt}) - E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{Produkt}) \right] \text{ kcal/Mol} \quad (51)$$

Mit negativem ΔG wird der Elektronen-Transfer exotherm und sollte deshalb mit oder nahezu mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit ablaufen. Wie die Tabelle 11 zeigt, ist dieses energetische Kriterium bei der Bildung der Dioxane 37a-d und 39 sowie des Cyclobutans 29 aus den entsprechenden Olefinen erfüllt.

Tab. 11: Freie Energie für den Elektronen-Übergang vom Edukt auf das Radikalisation des Produkts, berechnet aus den Oxidationspotentialen E^{Ox} .

Edukte	E^{Ox} (V) ^(a)	Produkte	E^{Ox} (V) ^(a)	ΔG $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ (b)
<u>36a</u>	1,32	<u>37a</u>	1,66	- 7,8
<u>36b</u>	0,66	<u>37b</u>	-	-
<u>36c</u>	1,38	<u>37c</u>	1,81	-10,1
<u>36d</u>	1,44	<u>37d</u>	1,82	- 8,8
<u>30</u>	1,88	<u>39</u>	2,38	-11,5
<u>28</u>	1,30	<u>29</u>	1,35	- 1,2

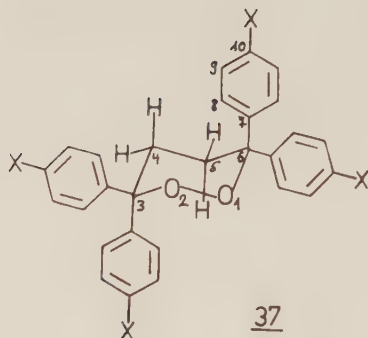
(a) irreversible Oxidationspotentiale (gegen SCE);

(b) berechnet nach Gl. (51).

III.3. Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der 1.2-Dioxane

Die untersuchten 1.2-Dioxane sind farblose, kristalline Verbindungen, die sich durch Umkristallisieren leicht reinigen lassen. Sie zeichnen sich durch eine beträchtliche Stabilität aus mit Zersetzungspunkten, die bei den isomerenfreien Vertretern zwischen 170 und 250°C liegen. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hängt von den Substituenten ab. Die symmetrisch substituierten Tetraaryl-1.2-dioxane 37a, 37b und 39 sind insgesamt schlecht löslich: in Ethanol, Methanol sind sie unlöslich, in CCl_4 und MeCN schwer löslich, in Essigester mäßig und in Benzol oder CHCl_3 mäßig gut löslich. Die asymmetrisch substituierten 1.2-Dioxane 37c und 37d sowie das Dioxan 41 weisen demgegenüber eine bessere Löslichkeit auf.

Im ^1H -NMR geben die Protonen an den C_4 - und C_5 -Kohlenstoffatomen des Dioxanrings Anlaß zu einem geringfügig verbreiterten Singulett im Bereich von 2,4 - 2,8 ppm (siehe exp. Teil, vgl. hierzu die Angaben in Lit. 79). Im ^{13}C -NMR erhält man erwartungsgemäß für C_4 und C_5 ein Triplett und für C_3 und C_6 ein Singulett.



Als repräsentatives Beispiel ist in der Abb. 9 das ^1H -NMR-Spektrum von 37a bildlich aufgeführt. Betrachten wir es genauer. Wegen der freien

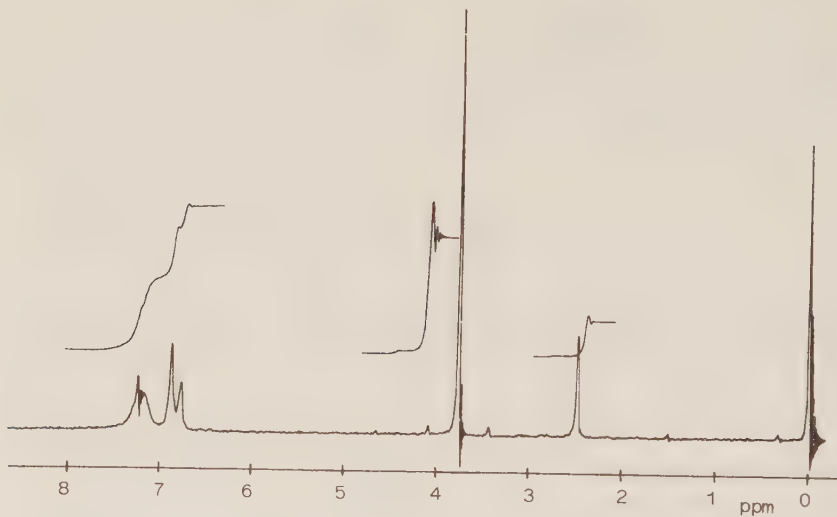


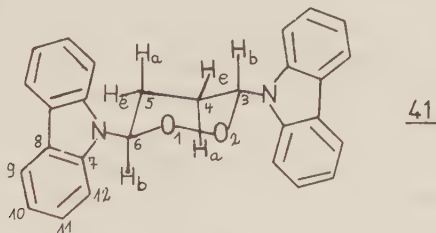
Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von 37a in CDCl_3 bei Raumtemperatur (vgl. Lit. 79).

Rotation um C-C Einfachbindungen fallen die axial und äquatorial stehenden Protonen an C₄ und C₅ zu einem Singulett zusammen. Aus dem gleichen Grund sollten die Arylsubstituenten äquivalent sein und ein klar gegliedertes AA'BB' Teilspektrum liefern. Wir finden jedoch nur ein geringfügig strukturiertes Multiplett in der Form stark verbreiteter Singulets.

In der Schreibweise der Sesselkonformation erkennt man die sterische Überladung durch die axial angeordneten Arylsubstituenten. Eine eingeschränkte Rotation um die C₆-C₇ Achse scheint denkbar. Die dadurch stark herunergesetzte Symmetrie würde das unstrukturierte Spektrum im Arylteil erklären.

Die asymmetrisch substituierten 1,2-Dioxane 37c und 37d geben ganz analoge ¹H-NMR-Spektren. Charakteristisch ist das Auftreten von zwei sehr eng beieinanderliegenden CH₃O-Signalen für die Anisylgruppen. Diese Aufspaltung in zwei Signale, die im Rohprodukt genau im Verhältnis 1:1 kommen, läßt auf eine cis/trans Mischung schließen.

Als cis/trans Gemisch könnte prinzipiell auch das Dioxan 41 entstehen. In der Schreibweise der Sesselkonformation müßte beim cis-Isomeren ein Carbazolrest axial stehen, während beim trans-Isomeren beide Substituenten sich bevorzugt in äquatorialer Stellung befinden würden.



Wegen der Größe der Substituenten ist beim trans-Isomeren die diäquatoriale Konformation sicherlich die einzige, die in die Diskussion der NMR-Spektren einzubeziehen ist. Außer den Aromaten - Peaks, die vom Carbazol herrühren, taucht im ¹H-NMR-Spektrum unter anderem ein Signal bei 6,66 ppm auf, das die Form eines Doppeldubletts aufweist (Abb. 10). Es läßt sich den beiden axial angeordneten Protonen an C₃ und C₆ zuordnen. Die Kopplungskonstanten von $J_{H_3^b, H_4^a}^3 = 10$ Hz und $J_{H_3^b, H_4^e}^3 = 2$ Hz resultieren

dann aus der vicinalen diaxialen- und axial-äquatorialen Kopplung. Die Protonen an C_4 und C_5 erzeugen ein Spektrum höherer Ordnung. Der Vergleich mit NMR-Daten substituierter Cyclohexane und 1.3-Dioxane klärt darüber auf, daß äquatorialständige Protonen gegenüber axialen zu tiefem Feld verschoben sind, unter Umständen bis über 1 ppm (Lit.82), weswegen das Multiplett bei 3,22 ppm den äquatorialen und das Multiplett bei 2,23 ppm den axialen Protonen zugeordnet wird.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum geben die Kohlenstoffatome C_3 und C_6 in Übereinstimmung mit der Struktur ein Dublett und C_4 und C_5 ein Triplet (Abb.10; dort protonenentkoppelt). Alle weiteren Signale stammen vom Carbazolrest.

Sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum steht im Einklang mit nur einem Isomeren 41, insbesondere durch das Auftreten von lediglich je einem Signal für C_3 und C_6 , sowie C_4 und C_5 im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Eine weitere Bestätigung der Struktur der 1.2-Dioxane bieten die Massenspektren, deren Fragmentierungsmuster zusammen mit dem Molekülpeak die Zusammensetzung widerspiegeln (vgl. Lit. 79). Das Zerfallsschema ist abgesehen von individuellen Intensitätsschwankungen für alle Tetraaryl-1.2-dioxane im wesentlichen identisch. Der Molekülpeak M^+ ist nur schwach ausgeprägt (<1%). Ihm folgen die Fragmente M^+-16 und M^+-32 , die sich von der Abspaltung eines Sauerstoffatoms bzw. Moleküls herleiten. Die Bruchstücke M^+-18 und M^+-34 resultieren von der Abtrennung von H_2O bzw. H_2O_2 . M^+-34 entspricht dem Radikalkation des Tetraarylbutadiens. Charakteristisch ist weiterhin ein Teilchen, das sich auf die Abspaltung eines Sauerstoffatoms und eines Arylrestes zurückführen läßt. Die Hauptfragmentierungen erfolgen über die Spaltung der O-O-Bindung zu den Diarylketonen und Ethylen und über die Spaltung der C-O-Bindung zu Diarylethylen und O_2 . Damit verbunden sind intensive Peaks, die z.T. den Basispeak stellen. Einzelheiten siehe im exp. Teil.

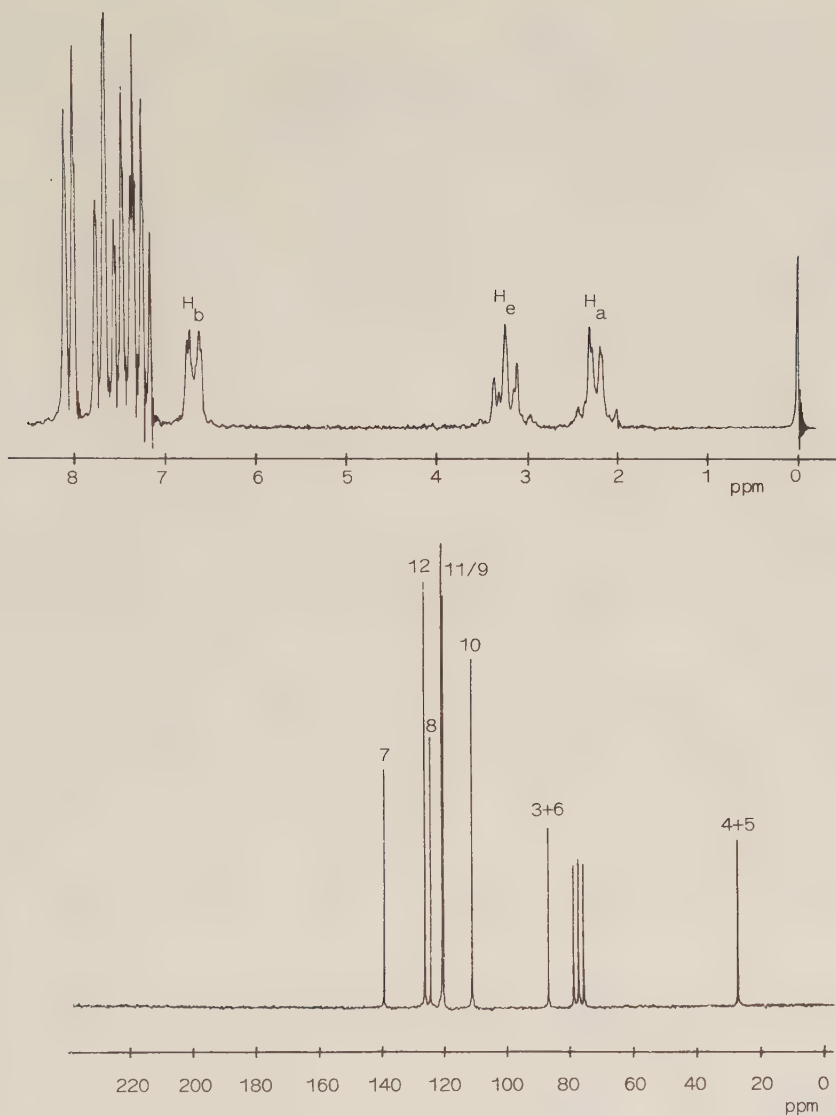
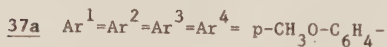
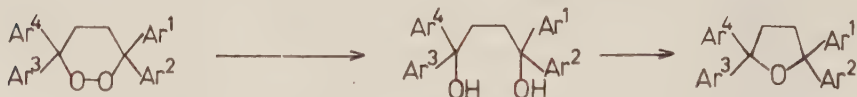


Abb. 10: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **41** in CDCl_3 bei Raumtemperatur;
 ^{13}C -NMR-Spektrum protonenentkoppelt; zum ^1H -NMR-Spektrum vgl. Lit.80.

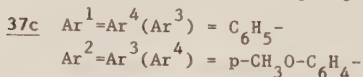
III.4. Hydrierung der 1.2-Dioxane

Die 1.2-Dioxane 37a, c, d und 39 lassen sich durch katalytische Hydrierung in die 1.4-Diole 43 überführen[§], die zum Teil gleich unter den Bedingungen der Hydrierung unter Wasserabspaltung zu den Tetraaryltetrahydrofuranen 44 cyclisieren.



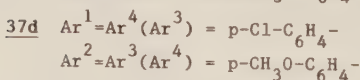
43a

44a



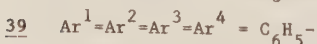
43c

44c



43d

44d



43e

44e

Die Hydrierungen wurden in Essigester mit Pd/C als Katalysator und Wasserstoff unter Normaldruck durchgeführt. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Mit 37a konnte auf diese Weise nur das Tetrahydrofuran 44a erhalten werden, während mit 39 ausschließlich das Diol 43e entstand. Bei der Hydrierung von 37c und 37d bildete sich dem ¹H-NMR-Spektrum vom Rohprodukt zufolge ein Gemisch aus den Diolen 43c[#] bzw. 43d[#] sowie der Tetrahydrofurane 44c[#] bzw. 44d[#], von dem sich die Tetrahydrofurane durch Kristallisation abtrennen ließen. Die in der Mutterlauge verbleibenden Diole konnten in Eisessig gelöst durch kurzzeitiges Erhitzen auf dem Dampfbad ebenfalls in die entsprechenden Tetrahydrofurane überführt werden. Ein Versuch, die Cyclisierung der Diole zu den Tetrahydrofuranen durch Änderung der Hydrierungsbedingungen, eventuell durch Zusatz von Protonenfänger, zu unterbinden, wurde nicht unternommen.

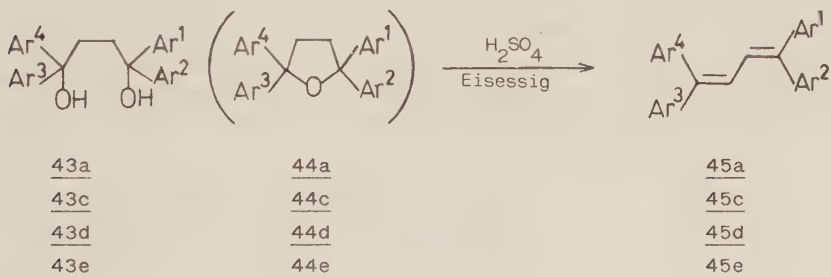
§ Zur Reduktion von 1.2-Dioxanen durch Reaktion mit LiAlH₄ in Ether oder durch Reaktion mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester siehe Lit. 79.

Die Diole 43c und 43d sowie die Tetrahydrofurane 44c und 44d stellen jeweils d,l/meso-Gemische bzw. cis/trans-Gemische dar.

Die Identifizierung des Diols 43e gelang nach Isolierung durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit Literaturwerten (Lit. 83, siehe exp. Teil). Die Tetrahydrofurane 44c und 44d fallen als cis/trans Gemisch an. Sie wurden ebenso wie 44a an Hand ihrer analytischen und spektroskopischen Daten identifiziert. Auf eine Trennung der Isomeren wurde verzichtet, ebenso auf die Überführung des Diols 43e in Tetrahydrofuran 44e. Das Dioxan 37b läßt sich nicht in der angegebenen Weise durch Hydrierung (aus Löslichkeitsgründen in Eisessig anstatt in Essigester als Lösungsmittel) in das entsprechende Diol bzw. Furan überführen. Zwar nimmt die Lösung Wasserstoff auf, bisher ist jedoch unklar, wie sich das komplexe Produktgemisch zusammensetzt.

III.5. Oxidative Dimerisierung von 1.1-Diarylethylenen zu Tetraarylbutadienen auf dem Weg über die Dioxanbildung

Die Tetrahydrofurane 44 gehen durch säurekatalysierte Eliminierung von Wasser aus den Diolen 43 hervor. Unter etwas drastischeren Bedingungen kann aus den Tetrahydrofuranen nochmals ein Molekül Wasser eliminiert werden, womit wir zu den Butadienen 45 gelangen.

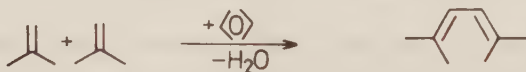


Die Umsetzung wird in der Weise durchgeführt, daß das Diol bzw. Tetrahydrofuran, oder auch direkt das Rohprodukt aus der Hydrierung der Dioxane in wenig Eisessig gelöst und nach Versetzen mit einer katalytischen Menge Schwefelsäure fünf Minuten zum Sieden erhitzt wird. Beim anschließenden Abkühlen fallen die Butadiene in der Regel aus. Die Butadiene 45a (Lit.84) und 45e (Lit.85) sind wohlbekannt.

Durch die Umsetzung der Dioxane zu den Butadienen haben wir einen zusätzlichen chemischen Hinweis auf die Struktur der 1.2-Dioxane.

Bei den Butadienen 45c und 45d sind 3 Konfigurationsisomere möglich: cis/cis, cis/trans und trans/trans. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Rohprodukt zwei CH_3O -Signale unterschiedlicher Intensität auftreten, die wir cis- und trans-ständigen Anisylgruppen zuschreiben, liegen vermutlich alle drei Isomeren im Gemisch vor. Eine Trennung der Isomeren wurde nicht versucht.

Die Reaktionssequenz von 1.1-Diarylethylenen zu Tetraarylbutadienen ist formal eine oxidative Dimerisierung mit Sauerstoff als Oxidationsmittel.



In Anbetracht der hohen Quantenausbeuten der Dioxanbildung wäre diese Dimerisierung präparativ nicht uninteressant. Sie ist jedoch wegen der Beschränkung auf elektronenreiche 1.1-Diarylethylene nur sehr begrenzt anwendbar.

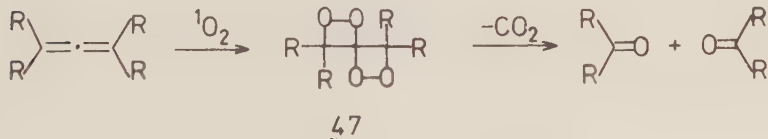
IV. Photooxygenierung von Allenen

Einführung

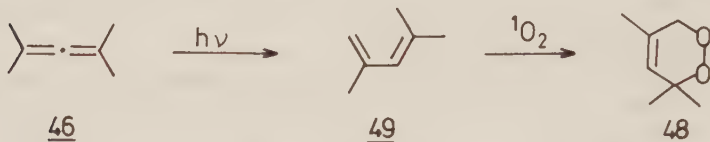
Während die Photooxygenierung der Alkene und 1,3-Diene – insbesondere die Singulett-Sauerstoff-Reaktion, die Anlaß zu den bekannten Reaktionstypen, En-Reaktion, [2+2]- und [4+2]- Cycloaddition gibt – sehr intensiv untersucht wurde, ist bisher nur sehr wenig über die Photooxygenierung von Allenen bekannt.

Die erste Notiz über die Reaktivität eines Allens gegenüber Singulett-Sauerstoff stammt von Crandall und Machleder (1968, Lit. 48). Ihnen zufolge ist Tetramethylallen 46 unreaktiv gegenüber Singulett-Sauerstoff, der durch die Reaktion von Hypochlorit mit H_2O_2 erzeugt wurde.

Die erste und bisher einzige systematische Untersuchung der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Allenen wurde von Greibrokk durchgeführt, der neben Tetramethylallen auch phenylsubstituierte Allene untersuchte (Lit. 49). Nach seinen Ergebnissen werden Tetramethylallen, Phenylallen und 1,3-Diphenylallen wieder unverändert zurückgehalten, wenn man sie bei -78 oder $-15^\circ C$ mit einem Triphenylphosphit/Ozon-Reagens zur Darstellung von 1O_2 behandelte. Eine Reihe von phenylsubstituierten Allenen, Di-, Tri- und Tetraphenylallen, ließ sich jedoch bei Belichtung in CS_2 in Gegenwart von Sauerstoff und mit Eosin als Sensibilisator photooxygenieren. Nach 2 - 4 - tägiger Belichtung wurden als Produkte Benzophenon bzw. Benzaldehyd und CO_2 neben polymerem Material erhalten. Greibrokk erklärte diese Produktbildung durch [2+2]-Cycloaddition von 1O_2 an die allenischen Doppelbindungen, wobei er als Primärprodukt ein instabiles Bis-Dioxetan 47 formulierte. Dieses Bis-Dioxetan konnte weder isoliert werden, noch liegen spektroskopische Hinweise für seine Existenz vor.



Bei der Eosin-sensibilisierten Photooxygenierung von Tetramethylallen in CS_2 in einer Pyrexglas-Apparatur fand Greibrokk nur geringe Mengen Aceton neben dem Hauptprodukt 3.3.5-Trimethyl-1.2-dioxa-cyclohex-4-en 48. Die Bildung des letzteren wurde auf eine lichtinduzierte Isomerisierung von Tetramethylallen zu 2.4-Dimethyl-1.3-pentadien 49 zurückgeführt, das seinerseits mit $^1\text{O}_2$ in einer 1.4-Addition zu 48 reagiert [§].



Diese Ergebnisse lassen sich zusammenfassen in der Feststellung, daß sowohl alkyl- wie phenylsubstituierte Allene sehr schlechte Singulett-Sauerstoff Akzeptoren sind. Mit alkylsubstituierten Allenen muß bei der Photooxygenierung zudem mit einer Isomerisierung zum entsprechenden 1.3-Dien gerechnet werden. Vor diesem Hintergrund setzt meine Arbeit über die Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von Allenen ein.

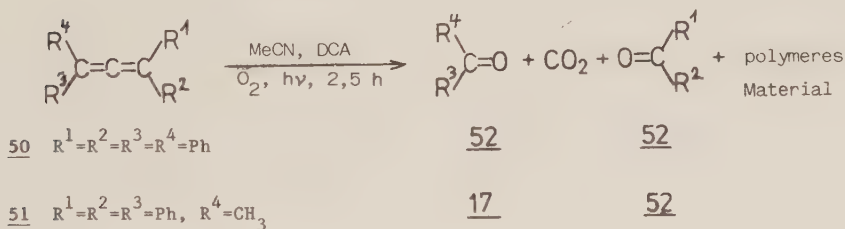
§ Wie später gezeigt wurde, entsteht 48 tatsächlich durch Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von 49 (Lit. 86).

IV.1. Elektronen-Transfer-Photooxygenierung phenylsubstituierter Allene^(*)

IV.1.1. Ergebnis der DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen

IV.1.1.1. Acetonitril als Lösungsmittel

Die Lösungen von Tetraphenylallen 50 und Methyltriphenylallen 51 in Sauerstoff-gesättigtem MeCN nehmen bei Belichtung in Gegenwart von DCA oder 2-t-Butyl-9,10-dicyananthracen (t-Bu-DCA)[§] in einer relativ raschen Reaktion 2 Mol O₂ auf. Gleichzeitig entsteht CO₂, das im Anschluß an die Belichtung (apparative Durchführung siehe exp. Teil) als Bariumcarbonat BaCO₃ gefällt und zu ca. 10 %^{§§} bestimmt wurde. Bei der säulenchromatographischen Trennung des Produktgemisches konnten Benzophenon 52 (aus 50) bzw. Acetophenon 17 und Benzophenon (aus 51), sowie in beiden Fällen große Anteile an polymerem Material, das jeweils etwa 50 % der Ausbeute ausmacht, isoliert werden. Die gaschromatographische Bestimmung der Produktverteilung ergab im Mittel 40 % Benzophenon^{§§} und 5 % einer bisher nicht identifizierten Verbindung aus 50 und 20 % Benzophenon und 20 % Acetophenon aus 51. Die Umsetzungen waren durchwegs über 95%.



(*) Siehe hierzu die Mitteilung K. Gollnick, A. Schnatterer, Lit. 87.

§ t-Bu-DCA hat gegenüber DCA den Vorzug der besseren Löslichkeit. Die damit verbundene vollständigere Absorption des eingestrahnten Lichts ermöglicht eine raschere Umsetzung (siehe Kapitel V).

§§ Berechnet unter der Annahme, daß 50 und 51 zu 2 Mol Keton und 1 Mol CO₂ oxidiert werden können.

Über die Struktur und Zusammensetzung des polymeren Materials, das eine harzige Konsistenz aufweist und im ^1H -NMR-Spektrum, ausgehend von 51, Anlaß zu Signalen mit einer Halbwertsbreite von bis zu 1 ppm gibt, kann nichts Näheres ausgesagt werden.

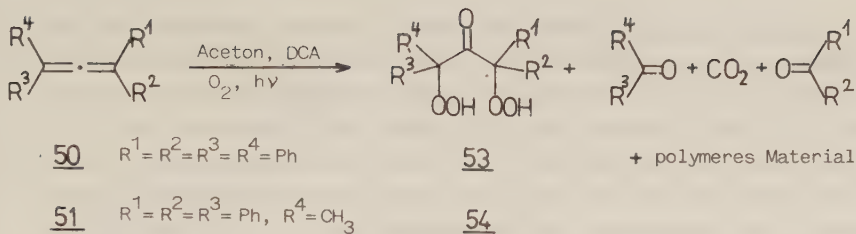
IV.1.1.2. Aceton als Lösungsmittel

Aceton hat eine mit MeCN vergleichbare Polarität, weswegen DCA-sensibilisierte Elektronen-Transfer-Photooxygenierungen normalerweise in Aceton analog ablaufen. Einen überraschenden Weg schlägt allerdings die Photooxygenierung von 50 und 51 ein, wenn anstatt MeCN Aceton als Lösungsmittel verwendet wird.

Bei der Belichtung einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung von 50 und 51 in Aceton (0,025 M) in Gegenwart von DCA oder t-Bu-DCA bei 13°C setzt eine rasche O_2 -Aufnahme ein, vergleichbar schnell mit der in MeCN, wobei ca. 2,5 Mol O_2 aufgenommen werden. Die gaschromatographische Analyse des Rohprodukts ergibt jedoch in diesem Fall etwa doppelt so große Anteile an den Ketonen, nämlich Ausbeuten von 78 % Benzophenon (aus 50) bzw. 41 % Benzophenon und 41 % Acetophenon (aus 51; zur Angabe der Ausbeuten siehe Fußnote S. 81^{§§}), neben jeweils weniger als 5 % Ausgangsmaterial.

Destilliert man unmittelbar nach der Photooxygenierung von 50 in Aceton das Lösungsmittel im Vakuum bei Temperaturen $< 15^\circ\text{C}$ ab und untersucht den Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch, so beobachtet man neben den Signalen für Benzophenon ein intensives Singulett bei 7,18 ppm. Beim Erwärmen, hierzu reicht unter Umständen schon längeres Verweilen im Magneten des Spektrometers aus ($T = 33^\circ\text{C}$), kommt es zur Gasentwicklung und gleichzeitig nimmt die Intensität des Singuletts bei 7,18 ppm ab, während die Signale für Benzophenon zunehmen. Nach einer Belichtung im präparativen Maßstab konnte dieses thermisch labile Produkt, das das Signal bei 7,18 ppm hervorruft, durch Säulenchromatographie vom Produktgemisch abgetrennt und isoliert werden. Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich eindeutig um 1.1.3.3-Tetraphenyl-1.3-dihydroperoxy-2-propanon 53.

Analog erhält man bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 51 in Aceton 1.1.3-Triphenyl-1.3-dihydroperoxy-2-butanon 54.



Die Produktverteilungen zwischen Benzophenon bzw. Acetophenon und den Dihydroperoxyketonen 53 und 54 wurden unmittelbar im Anschluß an die Belichtung nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum (Temp. <15°C) ¹H-NMR spektroskopisch ermittelt. Um den Zerfall von 53 und 54 zu verhindern, mußte jede thermische Belastung vermieden werden. Wir erhielten bei der Photooxygenierung in einer Sauerstoff-gesättigten Lösung eine Produktverteilung von 53 : Benzophenon = 70 : 30, und von 54 : (Benzophenon + Acetophenon) = 40 : 60. Da das Allen 51 auch mit ¹O₂ langsam reagiert, zum Teil ebenfalls unter Bildung von Benzophenon und Acetophenon (siehe dazu Kapitel IV.2.), ist es günstiger, die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 51 in einer mit Luft-anstatt in einer mit Sauerstoff-gesättigten Lösung durchzuführen, um Nebenreaktionen, die auf die Singulett-Sauerstoff-Reaktion zurückzuführen sind, einzuschränken und eine möglichst hohe Ausbeute an 54 zu erhalten[§]. Unter diesen Bedingungen resultiert ein Produktverhältnis von 54 : (Acetophenon + Benzophenon) = 60 : 40. Auf die Produktverteilung bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 50 in Aceton hat die O₂-Konzentration keinen Einfluß. Das Dihydroperoxyketon 53 wird beim Übergang von Sauerstoff-gesättigten in Luft-gesättigte Lösungen, wenn überhaupt, so nur in geringfügig höherer Ausbeute gebildet.

§ Zur Konkurrenz der Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung siehe Kapitel II!

Die Photooxygenierung der Allene 50 und 51 wurde auch in Gegenwart von typischen Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren versucht. Nach 8 stündiger Belichtung einer Lösung von 50 in MeCN oder Aceton in Gegenwart von RB und O_2 wurde das Ausgangsmaterial wieder quantitativ zurückgewonnen. Ebenso fand keine Umsetzung statt, wenn die Photooxygenierung mit DCA[§] in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl_4 oder Benzol durchgeführt wurde. Mit dem Allen 51 kam es dagegen zu einer allerdings vergleichsweise langsamen Sauerstoffaufnahme bei der Belichtung in MeCN oder Aceton in Gegenwart von RB und O_2 , als deren Ergebnis untergeordnet auch die Produkte Benzophenon, Acetophenon, aber keine Spur des Dihydroperoxyketons auszumachen waren (näheres zur 1O_2 -Photooxygenierung der Allene 50 und 51 siehe Kapitel IV.2.).

Die Bildung des Dihydroperoxyketons 53 und des Benzophenons aus dem Allen 50 kann deshalb ebensowenig wie die Bildung des Dihydroperoxyketons 54 aus dem Allen 51 auf eine Singulett-Sauerstoff Reaktion zurückgeführt werden. Zur Bildung von Benzophenon und Acetophenon bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung des Allens 51 sollte dagegen auch die Singulett-Sauerstoff Reaktion anteilmäßig beitragen, wenngleich dieser Anteil, legt man die Reaktionsgeschwindigkeiten der DCA- und der RB-sensibilisierten Photooxygenierung von 51 in MeCN zugrunde, gering sein sollte.

Die Belichtungsdauern betragen für einen quantitativen Umsatz einer 0,025 M Lösung von 50 oder 51 in Aceton mit t-Bu-DCA als Sensibilisator ($1 \cdot 10^{-3}$ M), 1,5 h in Gegenwart von O_2 und 45 Min. in Gegenwart von Luft^{§§}. Hat man es auf die präparative Isolierung der Dihydroperoxyketone abgesehen, so ist es somit allemal günstiger, die Photooxygenierungen in luftgesättigten Lösungen durchzuführen.

§ Zu DCA als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator siehe Kapitel II.

§§ Unter den apparativen Bedingungen; exp. Teil S. 149.

Die Dihydroperoxyketone 53 und 54 können im präparativen Maßstab durch DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 50 und 51 in Aceton dargestellt werden. Die Abtrennung von Benzophenon bzw. Acetophenon gelingt durch Säulenchromatographie über SiO_2 in einer wassergekühlten Säule (Temp. 12°C). Bei der Elution mit Ether in Pentan erhielten wir 53 bzw. 54 in Ausbeuten von 42 bzw. 37 %. Beide Verbindungen lassen sich durch Lösen in wenig Ether, Versetzen mit einem Mehrfachen an Pentan und Abkühlung im Kühlschrank, umkristallisieren. Es bilden sich regelmäßig geformte, schön ausgebildete Kristalle, die sich bei $97 - 98^\circ\text{C}$ (sowohl 53 wie 54) zersetzen, unter Umständen unter Verpuffung.

IV.1.2. Charakterisierung der Dihydroperoxyketone

α -Hydroperoxyketone wurden in der Literatur schon zahlreich beschrieben (Lit. 88,89). Sie erweckten hauptsächlich Interesse wegen der Möglichkeit der Chemilumineszenz bei der basenkatalysierten Zersetzung (Lit. 88, 89,90). Ihre Darstellung gelingt durch Umsetzung von Ketonen, die α -H-Atome tragen, mit starken Basen (t-BuOK) in Gegenwart von Sauerstoff. Ein α, α' -Dihydroperoxyketon konnte bisher allerdings nicht in Substanz isoliert werden, obwohl über Versuche berichtet wurde, solche zu synthetisieren (Lit. 91,92). Das α, α' -Dihydroperoxyketon des Diisopropylketons wurde auf Grund des Ergebnisses der jodometrischen Titration in Lösung postuliert, die Isolierung scheiterte jedoch (Lit. 92).

Durch die Methode der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung gelingt es, die Allene 50 und 51 in Aceton in brauchbaren Ausbeuten in die Dihydroperoxyketone 53 und 54 überzuführen. In Tabelle 12 sind einige wichtige analytische sowie physikalische und spektroskopische Daten der isolierten Dihydroperoxyketone zusammengefaßt.

Die Dihydroperoxyketone 53 und 54 sind in polaren organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet und in unpolaren nur mäßig löslich; Löslichkeitsreihe: $\text{Aceton} \approx \text{Methanol} > \text{CHCl}_3 > \text{Benzol} \approx \text{CCl}_4$. Die Stabilität in Lösung hängt offensichtlich stark von der Reinheit der Probe ab. Im Zustand des Rohprodukts zersetzen sich Lösungen von 53 und 54 bereits bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden merklich und in 1 - 2 Tagen quantitativ. Beim Erwärmen dieser Lösungen auf $50 - 60^\circ\text{C}$ tritt die Zersetzung spontan

und vollständig ein. Demgegenüber zeigen sich Lösungen einer gereinigten und mehrmals umkristallisierten Probe stabiler. So war 54 nach zehnmündtgem Rückflußkochen in CHCl_3 nur zu 15 % zerfallen. Zur spontanen Zersetzung kommt es beim Erwärmen einer Lösung von reinem 53 und 54 in 2-Butanol erst beim Erhitzen auf eine Temperatur um 80°C . Der Zerfall ist von Gasentwicklung begleitet (siehe dazu Abschnitt IV.1.4.).

Tab. 12: Analytische, physikalische und spektroskopische Daten von 53 und 54 (weitere Daten siehe exp. Teil!).

	<u>53</u>	<u>54</u>
isol. Ausbeute	42 %	37 %
Zers. Punkt	$97-98^\circ\text{C}$	$97-98^\circ\text{C}$
Molekulargewicht exp. ^(a) (theor.)	421 (426)	337 (364)
Jodometrische Titration ^(b) , -OOH/Molekül	1,80	1,96
IR (Nujol, cm^{-1})	3439, freie OOH	3429, freie OOH
	3346, assoz. OOH	3311, assoz. OOH
	1704, C=O	1702, C=O
UV (MeOH)	319 nm ($\epsilon = 221$)	313 nm ($\epsilon = 373$)
$^1\text{H-NMR}$ (δ , i-TMS, CDCl_3 , 33°C) ^(c)	7,18 (s, 20 H, Ph)	1,90 (s, 3H, CH_3)
	8,33 (s, 2 OOH)	6,92-7,33 (m, 15H, Ph)
		7,42 (s, 1 OOH)
		8,68 (s, 1 OOH)

(a) osmometrisch in Aceton;

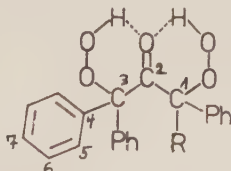
(b) nach Lit. 93;

(c) Bei rascher Aufnahme der Spektren war die Zersetzung bei dieser Temperatur im $^1\text{H-NMR}$ noch nicht sichtbar.

Im festen Zustand sind die Dihydroperoxyketone 53 und 54 bei Raumtemperatur hinreichend stabil und im Kühlschrank beliebig lange haltbar. Es muß darauf hingewiesen werden, daß das Erhitzen größerer Mengen von 53 oder 54 im festen Zustand auf den Zersetzungspunkt heftige Explosionen auslöst, die, wie in einem Fall eingetreten, zur totalen Zerstörung der Reaktionsapparatur führen können.

Die jodometrische Titration von 53 und 54 stimmt mit 2 Hydroperoxy-Gruppen pro Molekül überein (Tabelle 12).

Das ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektrum von 53 ist äußerst einfach und steht in Einklang mit dessen symmetrischer Struktur. Man findet im ^1H -NMR lediglich ein Singulett für die Phenylprotonen und ein Singulett für die OO-H Protonen im Verhältnis 10 : 1. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Abb. 13 bildlich dargestellt. Außer den auf die Phenylsubstituenten zurückgehenden Peaks treten nur noch zwei Signale auf. Sie entsprechen quartären C-Atomen. Das Signal bei $\delta = 207,1$ läßt sich dem Carbonylkohlenstoff C_2 zuordnen und das Signal bei $\delta = 99,8$ den Atomen C_1 und C_3 . Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 54 stimmen ebenfalls mit dessen Struktur überein. Durch das Chiralitätszentrum an C_1 werden die Phenylgruppen an C_3 diastereotop und erzeugen damit im Bereich der Phenylsignale ein sehr linienreiches ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe exp. Teil).



53 R = Ph

54 R = CH_3

Das IR-Spektrum von 53 (54) in Nujol zeigt eine intensive OO-H Schwingungsbande bei 3439 cm^{-1} (3429), die den freien OO-H Gruppen zugewiesen werden kann und eine ebenso intensive, aber etwas breitere Bande für assoziierte OO-H Gruppen bei 3346 cm^{-1} (3311). Die Wasserstoffbrücken können intermolekular oder intramolekular unter Ausbildung eines 6-Ringes zustande kommen (zur Wasserstoffbrückenbindung in α -Hydroperoxyketonen siehe Lit. 94).

Im UV-Spektrum beobachtet man die längstwellige Bande bei λ_{max} (53) = 319 nm ($\epsilon = 221$, MeOH) und λ_{max} (54) = 313 nm ($\epsilon = 373$, MeOH). Dabei handelt es sich vermutlich um die $n \rightarrow \pi^*$ Anregung der Carbonylgruppe. Weitere Maxima sind nicht auszumachen.

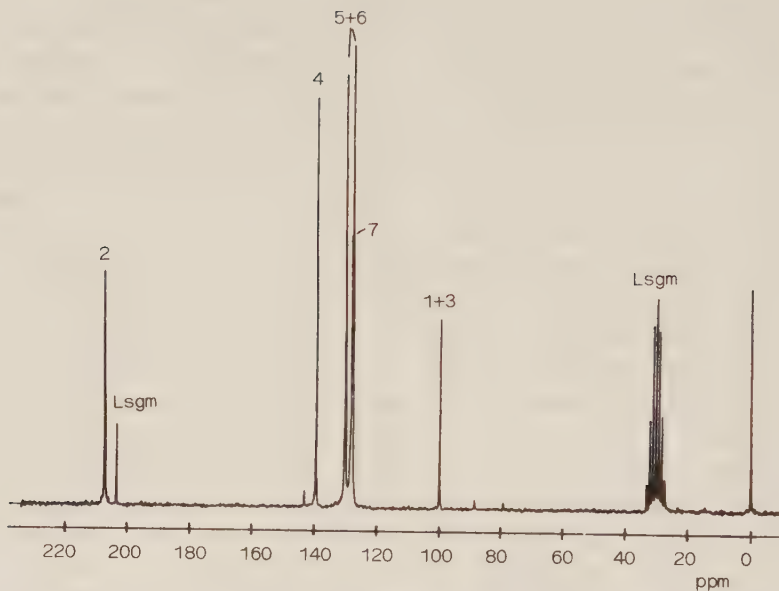
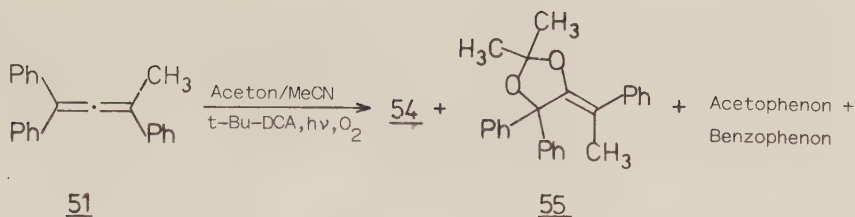


Abb.13: ^{13}C -NMR-Spektrum von 53 in d_6 -Aceton bei -40°C ; ^1H -Rauschentkopplung.

IV.1.3. Bildung eines Addukts mit Aceton bei der Photooxygenierung von Methyltriphenylallen in Aceton /MeCN/t-Bu-DCA

Wie wir in Abschnitt 1.1. sahen, nimmt die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung der Allene 50 und 51 in MeCN einen anderen Verlauf als in Aceton. Nur in Aceton als Lösungsmittel werden die Dihydroperoxyketone 53 und 54 gebildet. Verwendet man Mischungen von Aceton und MeCN, so kommt es ebenso zur Bildung von 53 und 54, jedoch in verringertem Maße, sobald man zu einem Mischungsverhältnis von weniger als 10 % Aceton übergeht. Mit dem Allen 51 als Substrat taucht bei der Photooxygenierung in dem Lösungsmittelgemisch Aceton/MeCN zudem das Nebenprodukt 55 auf, das offensichtlich aus einer Abfangreaktion eines Zwischenprodukts durch Aceton hervorgeht.



55 konnte durch Belichtung einer Lösung von 51 (0,05 M) in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/Aceton = 4 : 1 in Gegenwart von Luft und t-Bu-DCA und anschließender Säulenchromatographie des Rohprodukts in 12 - 16 % Ausbeute (bezogen auf einen Umsatz von 70 %) neben 53, Benzophenon und Acetophenon isoliert werden. Um das Addukt 55 in faßbaren Mengen erhalten zu können, muß die Belichtung zur Vermeidung von Überoxidation abgebrochen werden, bevor die Umsetzung vollständig ist, da 55 unter den Belichtungsbedingungen ebenfalls photooxygeniert wird. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Rohprodukt entnimmt man eine mittlere relative Produktverteilung nach 70 % Umsatz von 30 % 55, 30 % 54 und 40 % Acetophenon + Benzophenon[§].

Die Zusammensetzung und Struktur von 55 ist in Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in Abb. 14). 55 zeigt keine Peroxidreaktion beim Kochen mit KJ in Eisessig, zeigt keine C=O-Schwingung im IR und schmilzt unzersetzt bei 114 - 116°C.

Im Massenspektrum entspricht die Masse bei $m/e = 356$ dem Molekülpeak $M^+ = \text{55}^+$. Das Fragmentierungsmuster spiegelt die Zusammensetzung von 55 wieder. Die Masse $m/e = 298$ (M^+-58) repräsentiert den Basispeak und geht durch Abspaltung von Aceton hervor. Die hohe Intensität dieses Signals spricht für die hohe Stabilität dieses Ions, das möglicherweise

§ Das $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierungsprodukt von 55 wird unter den Belichtungsbedingungen (Luft gesättigte Lösungen, Abbruch nach 70 % Umsatz) nur geringfügig gebildet.

Die angegebenen Zahlen der Produktverteilung sind Mittelwerte; bei einzelnen Belichtungen können zum Teil große Abweichungen auftreten. Reproduzierbare Produktverteilungen werden nur erhalten, wenn die äußeren Bedingungen bei der Belichtung (exp. Teil) konstant bleiben.

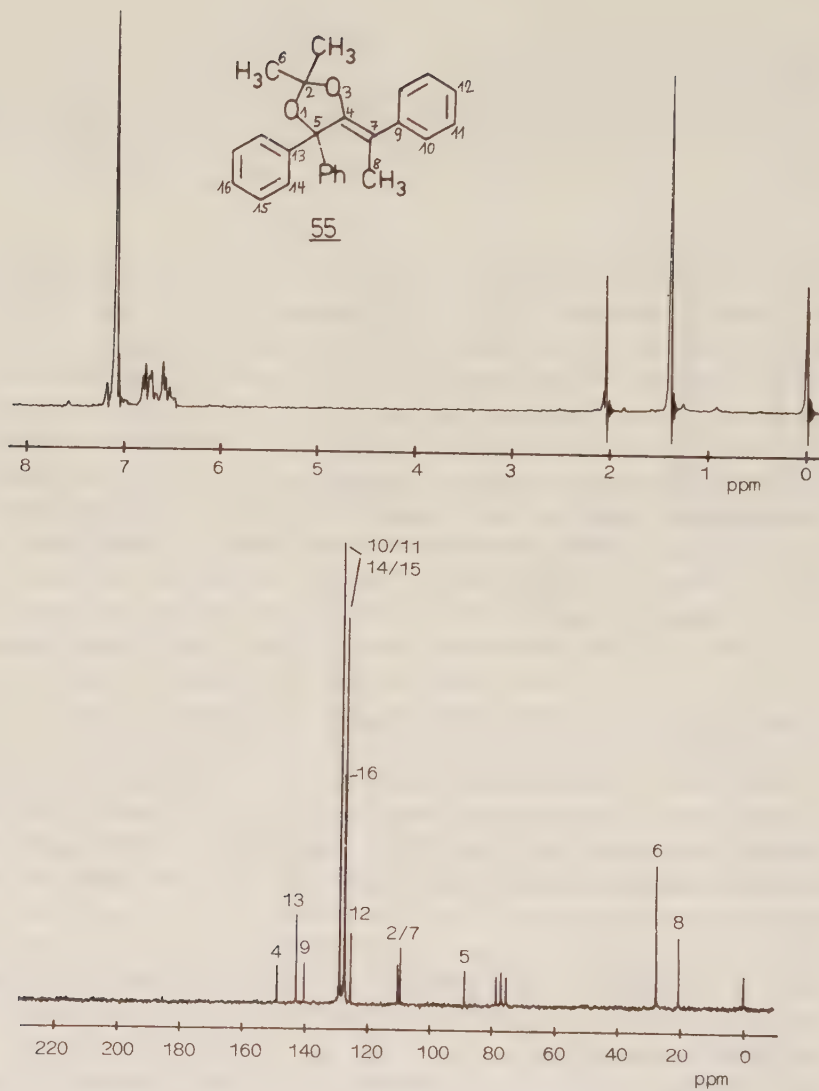
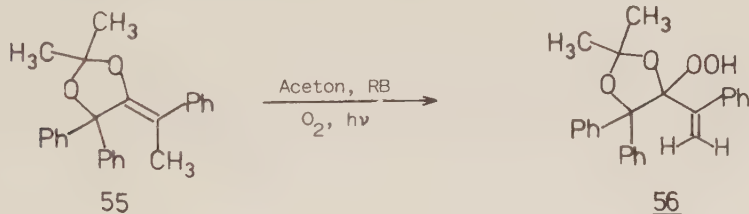


Abb. 14: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von **55** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

die Struktur eines Oxyallyl-Systems besitzt. Die Massen $m/e = 283$ ($M^+ - 73$) und $m/e = 255$ ($M^+ - 101$) resultieren aus der zusätzlichen Abtrennung von CH_3 bzw. CH_3 und CO. Durch Abspaltung von Aceton und CO läßt sich das Bruchstück $m/e = 270$ ($M^+ - 86$) erklären, bei dem es sich um das Radikalkation des Triphenylmethylethylens handeln mußte.

Den Beweis für die vinylständige Methylgruppe in 55 liefert das Produkt der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff. Nichts ausgesagt werden kann dagegen über die Konfiguration an der Doppelbindung. Aus sterischen Gründen scheint die Anordnung der Methylgruppe in trans Stellung zum Sauerstoff, wie in Struktur 55 formuliert, wahrscheinlich. Dem 1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt kann nicht zuverlässig entnommen werden, ob neben 55 noch in kleinen Mengen dazu struktur- und konfigurationsisomere Verbindungen gebildet werden.

Bei der Belichtung von 55 in Aceton in Gegenwart von Sauerstoff und RB (Temp. $13^\circ C$) erhält man als einziges Reaktionsprodukt das Hydroperoxid 56, als Ergebnis einer En-Reaktion von 55 mit 1O_2 .



56 fällt nach Entfernen des Lösungsmittels in Form farbloser Kristalle an, die bei tiefen Temperaturen aus Ether/Pentan umkristallisiert werden können und dann einen Zersetzungspunkt von $68 - 70^\circ C$ aufweisen. Im festen Zustand ist 56 nur bei Temperaturen unterhalb $-20^\circ C$ längere Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur färben sich die Kristalle rasch gelb. Klarheit über die Struktur von 56 verschafft das 1H -NMR-Spektrum (Abb. 15). Gegenüber dem 1H -NMR-Spektrum von 55 (Abb. 14) ist das Signal für die vinylständige Methylgruppe verschwunden, dafür taucht je ein Dublett bei 5,27 und 5,93 ppm auf ($J^2 = 1,6$ Hz), die den beiden geminalen Vinylprotonen zuzuordnen sind. Charakteristisch ist außerdem das Singulett bei 8,01 ppm für das OO-H Proton. Im IR kommt die OO-H Schwingung bei 3488 cm^{-1} als scharfe Bande.

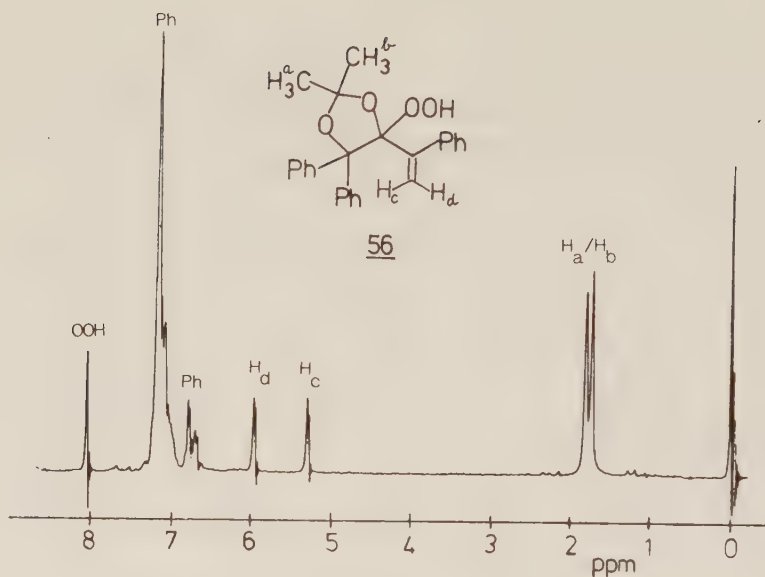
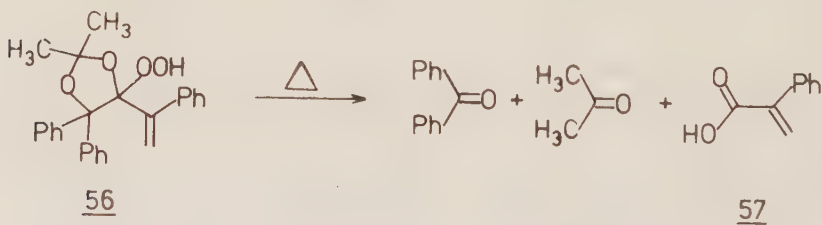


Abb. 15: 1H -NMR-Spektrum von 56 in $CDCl_3$ bei $-10^\circ C$

In Lösung ist 56 etwas stabiler als im festen Zustand, zerfällt aber dennoch bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden vollständig in Benzophenon, Aceton und α -Phenylacrylsäure (Atropasäure) 57. Die Zerfallsprodukte stützen nochmals die Struktur von 56.



IV.1.4. Mechanismus der DCA - sensibilisierten Photooxygenierung phenyl-substituierter Allene

IV.1.4.1. Hinweise auf einen Elektronen-Transfer-Mechanismus

Singulett-Sauerstoff ist für die Bildung der Dihydroperoxyketone 53 und 54 und für die Bildung von Benzophenon bzw. Acetophenon bei der DCA - sensibilisierten Photooxygenierung der Allene 50 und 51 in Aceton bzw. MeCN nicht verantwortlich. Tetraphenylallen ist nahezu unreaktiv gegenüber $^1\text{O}_2$. Triphenylmethylallen 51 scheint mit $^1\text{O}_2$ zu reagieren und zwar in einer vergleichsweise langsamen Reaktion, u.a. auch zu geringen Mengen Acetophenon und Benzophenon, aber nicht zu dem Dihydroperoxyketon 54. Eine Beteiligung der Singulett-Sauerstoff-Reaktion bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 51 muß deshalb in Betracht gezogen werden.

Die experimentellen Befunde zur DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Allene 50 und 51 sind mit einem Elektronen-Transfer-Mechanismus vereinbar, wie er schon bei den Arylethylenen diskutiert wurde. Die Photooxygenierung von 50 und 51 mit DCA als Sensibilisator wird nur in polaren Lösungsmitteln beobachtet. In unpolaren Lösungsmitteln z.B. CCl_4 , wo DCA nur als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator wirksam ist (Abschnitt II.1.), findet mit 50 keine, mit 51 nur eine extrem langsame Reaktion statt.

Mit dem Oxidationspotential $E^{\text{Ox}} = 1,63 \text{ V}$ (für 50) und ebenfalls $E^{\text{Ox}} = 1,63 \text{ V}$ (für 51, gegen SCE) errechnet sich die Freie Energie eines Elektronen-Transfers vom Allen auf $^1\text{DCA}^*$ in MeCN nach Gleichung (4) mit den dazugehörigen Zahlenwerten zu $\Delta G = -9,7 \text{ kcal/Mol}$ für beide Allene. Fluoreszenzlöschung von DCA durch die Allene 50 und 51 über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus sollte deshalb energetisch möglich sein. Die entsprechenden Fluoreszenzlöschkonstanten wurden bisher noch nicht gemessen, jedoch kann eine intensive Löschung von $^1\text{DCA}^*$ bereits mit bloßem Auge bei Zugabe einer geringen Menge an 50 oder 51 erkannt werden.

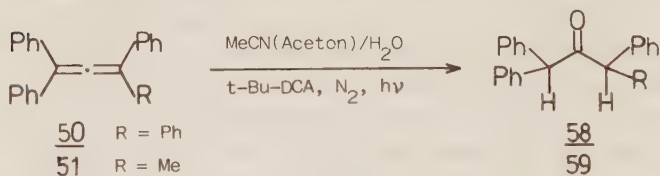
Für einen Elektronen-Transfer-Mechanismus spricht auch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Die DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von 50 und 51 in MeCN oder Aceton läuft in Lösungen mit hoher O_2 -Konzentration (z.B. Sättigung mit reinem O_2) langsamer ab, als bei niedriger O_2 -Konzentration (z.B. Sättigung

mit Luft). Dieses Verhalten ist typisch für die DCA-sensibilisierte Elektronen-Transfer-Photooxygenierung (siehe dazu die Ausführungen in Kapitel II).

IV.1.4.2. Addition von Nukleophilen an die allenische Doppelbindung

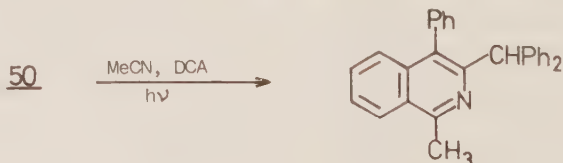
IV.1.4.2.1. Addition von Methanol und Wasser

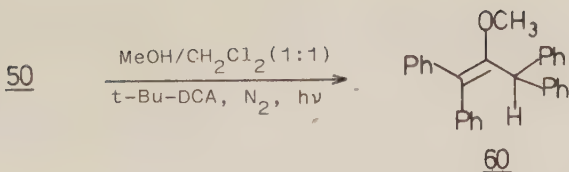
Bei der Belichtung von 50 und 51 in einem polaren Lösungsmittelgemisch zusammen mit H_2O (3-5 % H_2O in MeCN bei 51 und 3 - 5 % H_2O in Aceton bei 50) in Gegenwart von t-Bu-DCA und unter N_2 erhält man die Ketone 58 und 59 als die Additionsprodukte von H_2O an die Allene. Die spektroskopische Ausbeute an 58 ist quantitativ, während 59 nur die Hauptkomponente (ca. 80%) neben einigen bisher nicht untersuchten Nebenprodukten stellt, die sich aber leicht abtrennen lassen. Vom präparativen Standpunkt ist diese Reaktion uninteressant, da sich die Addition von H_2O an Allene in der beschriebenen Weise auch durch Säurekatalyse erreichen läßt (Lit. 95).



Ebenso läßt sich Methanol an die Allene 50 und 51 durch eine DCA sensibilisierte Photoreaktion addieren. Mit 50 entsteht bei der Belichtung in MeOH/ CH_2Cl_2 (1 : 1) in Gegenwart von t-Bu-DCA quantitativ der Vinylether 60, der in Ausbeuten über 80 % isoliert werden kann[§].

§ Über die DCA-sensibilisierte Addition von Methanol an das Allen 50 zum Addukt 60 wurde in der Literatur bereits kurz berichtet (Klett und Johnson, Lit. 96) ebenso wie über die Addition von MeCN an 50 (Lit. 97).





Die Struktur von 60 findet Bestätigung durch die spektroskopischen Daten, insbesondere auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe exp. Teil). Weiterhin gestützt wird die Struktur durch die säurekatalysierte Hydrolyse zum Keton 58.

Die analoge Addition von Methanol an das Allen 51 kann prinzipiell zu den drei Produkten 61a, 61b und 62 führen, die sich im ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt auch tatsächlich alle beobachten lassen (Abb. 16).

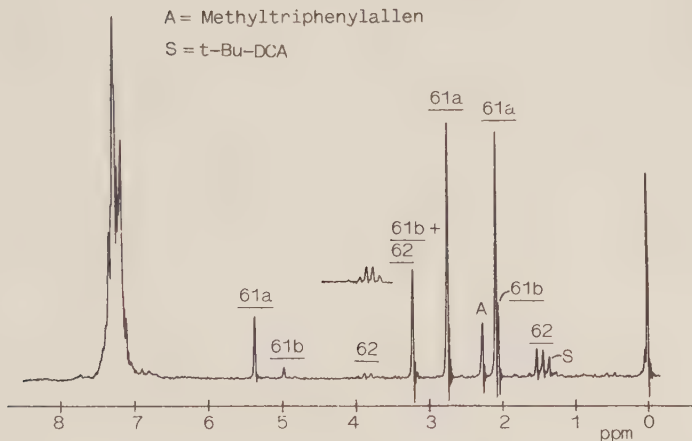
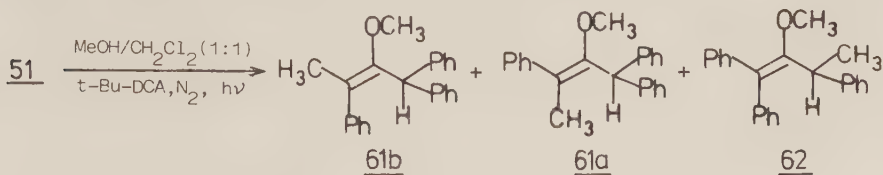


Abb. 16: Rohprodukt der DCA-sensibilisierten Addition von MeOH an 51;
 ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 .

Die Identität des Produktgemisches wurde durch säulenchromatographische Trennung in die Einzelkomponenten untermauert, wenngleich bisher nur die Hauptkomponente, vermutlich 61a rein dargestellt und erschöpfend charakterisiert werden konnte. Einen Hinweis auf die drei Enolether liefert das Produkt der säurekatalysierten Addition von H_2O an 61a, 61b und 62; in allen drei Fällen resultiert das Keton 59.

Unter dem Einfluß einer katalytischen Menge Protonen (z.B. p-Toluol-sulfonsäure in $CHCl_3$) aber in Abwesenheit von H_2O , wird 61a praktisch quantitativ in den offensichtlich thermodynamisch stabileren Enolether 62 überführt. Obwohl auf diese Weise auch 62 rein dargestellt werden konnte, glückte bislang die Kristallisation dieser Komponente nicht.

Während die 1H -NMR-spektroskopische Zuordnung des Enolethers 62 eindeutig ist, können wir nicht mit letzter Sicherheit festlegen, welcher Komponente von 61 die Z- und welcher die E-Konfiguration zukommt. Aus sterischen Gründen sollte die Z-Konfiguration günstiger sein, die wir deshalb der Hauptkomponente zuweisen. Die Produktverteilung im Rohprodukt läßt sich damit folgendermaßen zuordnen: 61a : 61b : 62 = 69 : 14 : 17 (1H -NMR-spektroskopisch).

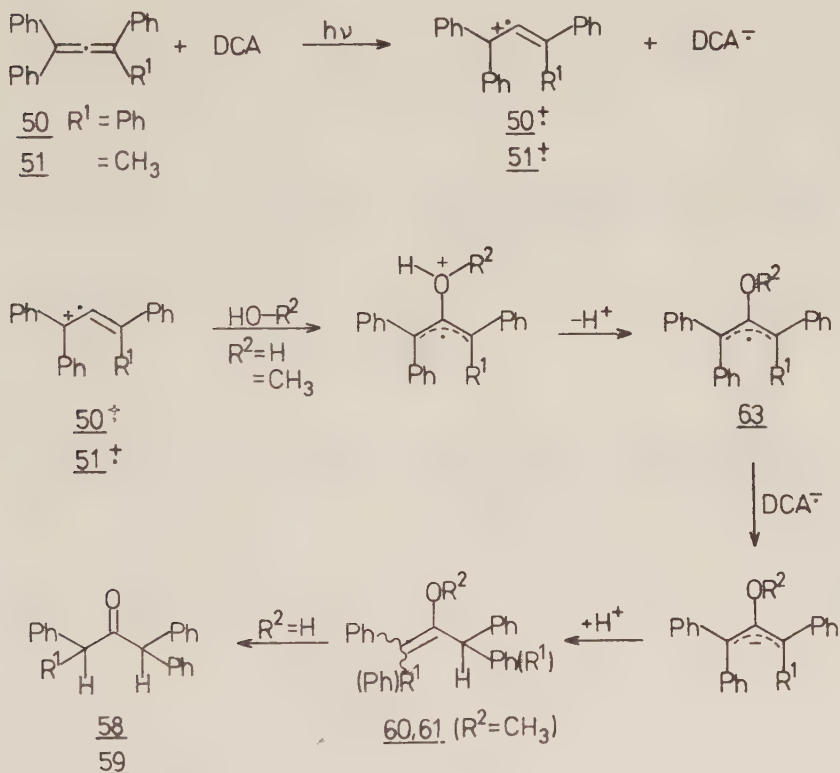
Die Enolether 60 - 62 sollten als elektronenreiche Alkene ebenfalls die Fluoreszenz des DCA über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus löschen. Offensichtlich treten aber keine Folgeprodukte durch weitere Addition von MeOH auf. Dies bestätigt bisherige Befunde, wonach gut stabilisierte Radikalkationen keine Tendenz zur Addition von Nukleophilen zeigen (Lit. 33). Daß die Enolether 60 - 62 in Konkurrenz zu den Allenen 50 und 51 die Fluoreszenz löschen, kann man u. a. aus der überproportional raschen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Umsatz schließen.

Die Produkte der DCA-sensibilisierten Addition von MeOH an die Allene 50 und 51 unterscheiden sich von denen der Lewis-Säure-katalysierten Addition. Durch Katalyse mit $HgO \cdot BF_3$ gelangt man zu 3-Alkoxyalkenen (Lit. 98).

Die Bildung der Produkte 58 - 62 aus den entsprechenden Allenen kann durch Addition der Nukleophile H_2O bzw. Methanol über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus erklärt werden (Schema 8). Ein analoger Mechanismus ist auch bei der DCA sensibilisierten Addition von Nukleophilen an Alkene wirksam (siehe Übersichtsartikel, Mattes und Farid, Lit. 33). Wechselwirkung von $^1DCA^*$ mit dem Allen 50 (51) führt unter Elektronen-Transfer

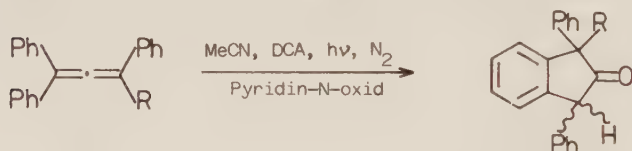
zur Bildung von DCA^- und $\underline{50}^+$ ($\underline{51}^+$). Letzteres addiert das Nukleophil (H_2O oder Methanol) in der Weise, daß die stabilste Radikalzwischenstufe 63 daraus hervorgeht. Dieses Radikal wird anschließend durch DCA^- reduziert und gibt nach der Protonierung die Produkte. Mit H_2O als Nukleophil tautomerisiert das primär gebildete Enol zum entsprechenden Keton.

Schema 8



IV.1.4.2.2. Pyridin-N-oxid als Nukleophil

Ein überraschendes Ergebnis bringt die Belichtung von 50 oder 51 in Gegenwart von DCA und Pyridin-N-oxid mit sich. Führt man die Belichtung in MeCN unter N_2 mit Konzentrationen von 50 (51) = 0,05 M und Pyridin-N-oxid = 0,20 M durch, so findet man als Hauptprodukt 1.1.3-Triphenyl-2-indanon 64 bzw. 1.3-Diphenyl-1-methyl-2-indanon 65 sowie im letzteren Fall eine geringere Menge einer bisher noch nicht identifizierten Verbindung. Zur Isolierung und Reinigung der Indanone unterzieht man das Rohprodukt, das vorher zur Abtrennung von restlichem Pyridin-N-oxid und Pyridin mit Wasser extrahiert wurde, einer Säulenchromatographie über SiO_2 (Elution mit Ether in Petrolether). Dabei fallen die Indanone rein an in Ausbeuten von 60 - 65 % (64) und 50 - 55 % (65).



50 R = Ph

51 R = Me

64 Schmp. 104-106°C (Lit.99: 106-109°C)

65 Schmp. 163-165°C

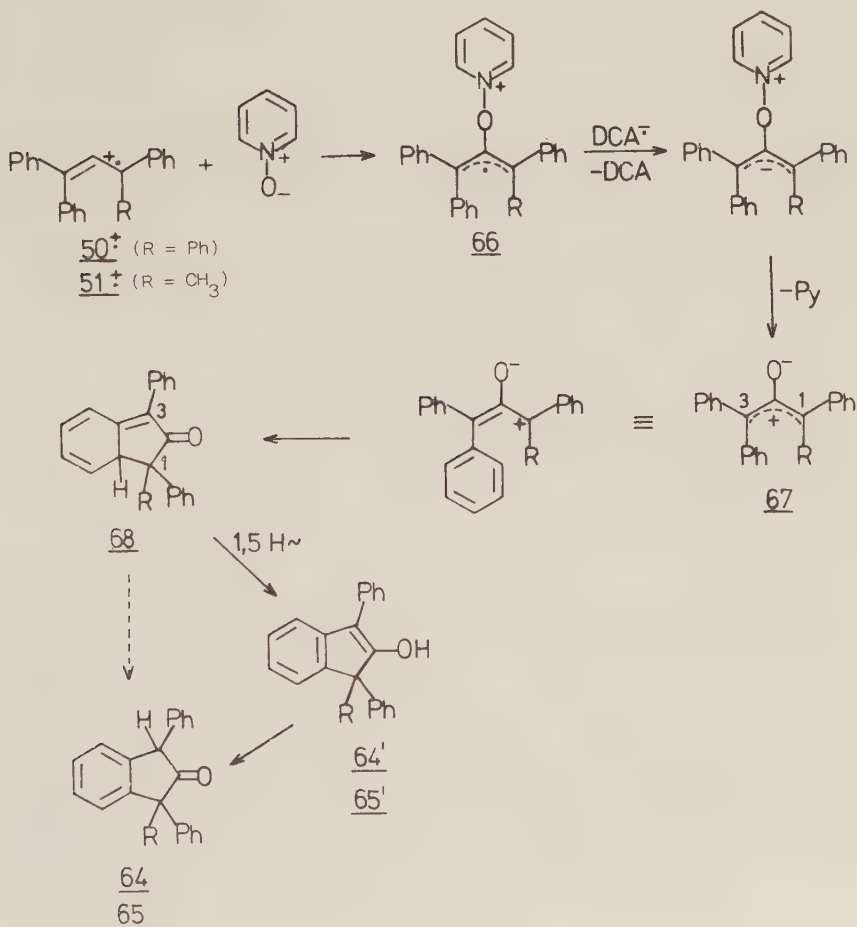
Die Strukturen von 64 und 65 sind in Einklang mit den analytischen und spektroskopischen Daten. Charakteristisch ist insbesondere die für Fünfringketone typische Carbonylfrequenz bei 1753 cm^{-1} (64) und 1754 cm^{-1} (65).

Kontrollversuche, einmal ohne DCA, einmal ohne Pyridin-N-oxid, weisen auf die notwendige Anwesenheit beider Komponenten zur Bildung von 64 und 65 hin.

In Schema 9 ist eine plausible Reaktionssequenz zu den Produkten 64 und 65 skizziert. Die Wechselwirkung von $^1DCA^*$ mit dem Allen 50 (51) liefert das Radikalkation 50^+ (51^+), welches von Pyridin-N-oxid am zentralen Kohlenstoffatom nukleophil unter Ausbildung des stabilsten Radikals 66 angegriffen wird. Nach Reduktion dieses Radikals durch DCA^- und darauffolgender Abspaltung von Pyridin tritt als Zwischenstufe das Oxyallyl-Zwitterion 67 auf. Dieses geht eine intramolekulare aromatische Substitution ein. Das primär gebildete Trien 68 rearomatisiert

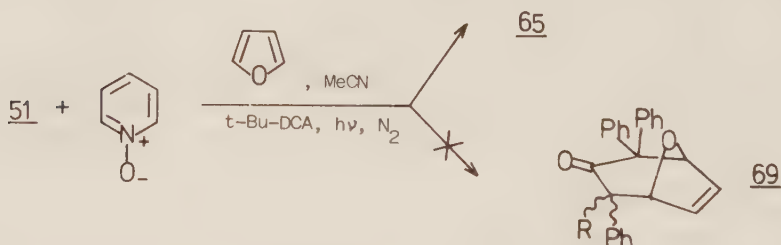
sich dann zu dem Indanon 64 (65), vermutlich auf dem Weg einer 1,5-H-Verschiebung zum Enol 64' (65'), welches anschließend zum Indanon tautomerisiert. Die suprafaciale 1,3-H-Verschiebung ist thermisch symmetrieverboten und wird in analogen Fällen nicht beobachtet. Die Kohlenstoff-

Schema 9



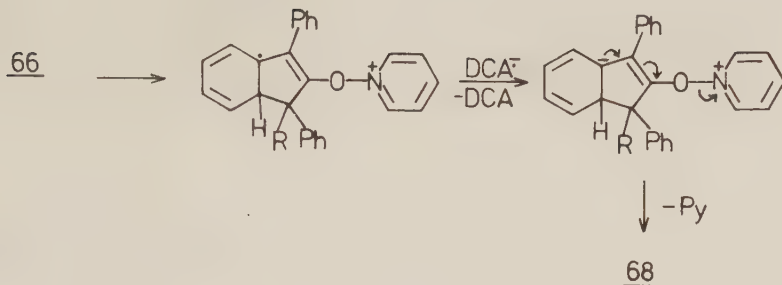
atome C_1 und C_3 des Oxyallyl-Zwitterions sind für $R=Ph$ chemisch äquivalent, nicht aber für $R=Me$. Im letzteren Falle sollten 2 Indanone durch intramolekulare nukleophile Substitution möglich sein. Gefunden wird aber nur 65, das sich aus dem Angriff von C_1 an den C_3 -Phenylrest ableitet. 65 liegt im Rohprodukt dem 1H -NMR-Spektrum zufolge als cis/trans-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 vor. Zwei eng beieinanderliegende Signale für das einzelne Proton am Fünfring weisen darauf hin. Nach der Säulenchromatographie und nach dem Umkristallisieren aus Ethanol wird man nur noch eines einzigen Isomeren gewahr. Offensichtlich hat sich das Gemisch über den Mechanismus der Keto-Enol-Tautomerie in Abwesenheit von Spuren von Protonen quantitativ in das thermodynamisch stabilere Isomere umgewandelt.

Wie läßt sich die Existenz des Oxyallyl-Zwitterions 67 nachweisen? Nach dem aus der Literatur Bekannten können Oxyallyl-Zwitterionen mit Enophilen z.B. Furan abgefangen werden (Lit. 100). Belichtet man 51 (0,05 M) in MeCN in Gegenwart von Pyridin-N-oxid (0,10 M), Furan (0,20 M) und t-Bu-DCA unter N_2 , so findet man wiederum nur das Indanon 65, aber nicht das erwartete Addukt 69, das [2+4]-Cycloaddukt von Furan und dem Oxyallyl-Zwitterion.



Gehen wir davon aus, daß das Oxyallyl-Zwitterion 67 tatsächlich als Zwischenstufe auftritt, so muß der intramolekulare Ringschluß zum Indanon wesentlich rascher erfolgen als die bimolekulare Addition von 67 an Furan, d.h. die bimolekulare Reaktion kann mit der monomolekularen Cyclisierung nicht konkurrieren. Dies mag nicht zuletzt an der sterischen Behinderung der bimolekularen Reaktion durch die Phenylsubstituenten liegen. Andererseits ist die Annahme des Oxyallyl-Zwitterions nicht notwendig. Der intramolekulare Ringschluß kann bereits auf einer früheren Stufe

der Reaktionssequenz, wie sie in Schema 9 formuliert wurde, erfolgen, z.B. beim Radikal 66.



Ungeachtet der Schwierigkeiten, diese Reaktion vollständig mechanistisch zu deuten, ist sie doch ein interessantes Beispiel einer nukleophilen Addition an ein photochemisch erzeugtes Radikalkation. Das Ergebnis dieser Reaktion ist die Übertragung eines Sauerstoffatoms.

IV.1.4.3. Bildung der Photooxygenierungsprodukte

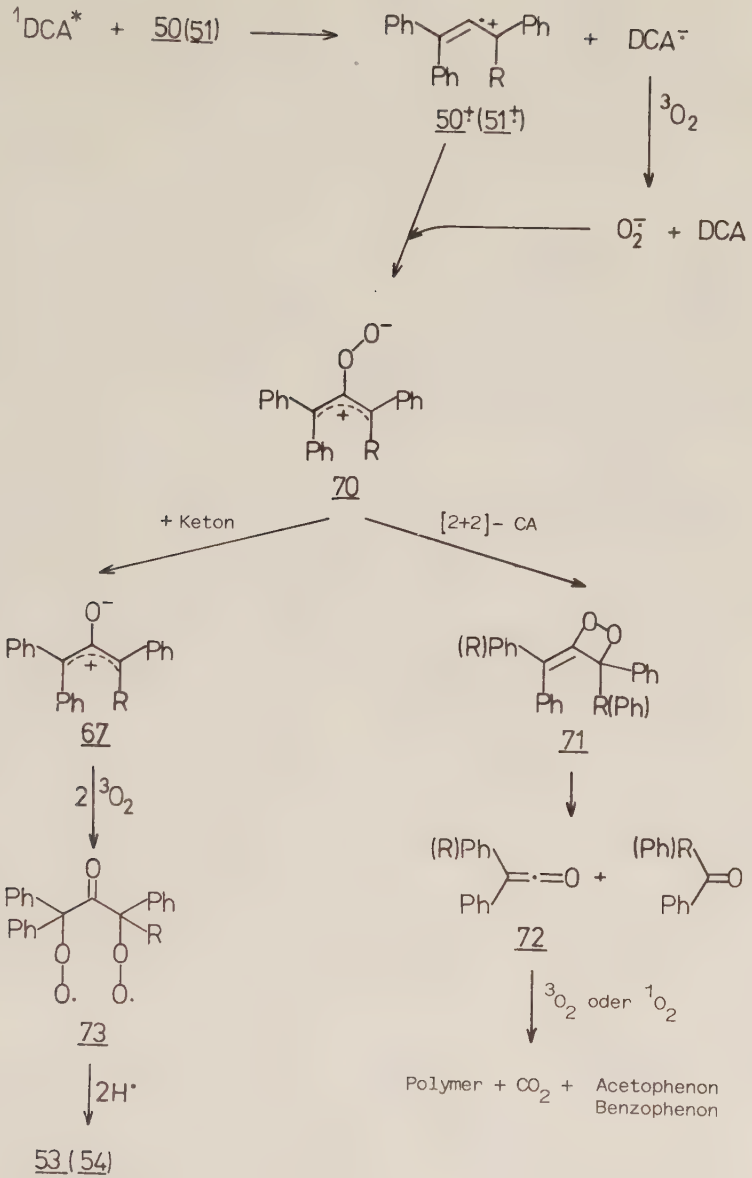
Die Dihydroperoxyketone 53 und 54 entstehen bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung der Allene 50 und 51 nur dann, wenn Aceton als Lösungsmittel oder im Gemisch mit polaren Lösungsmitteln verwendet wird. Es stellte sich nun die Frage, ob auch andere Ketone die Bildung von 53 und 54 bewirken können. Zu diesem Zweck belichteten wir 50 und 51 in Gegenwart verschiedener Ketone, die entweder, wenn es sich um Verbindungen höherer Polarität handelte, als Lösungsmittel dienten, oder andernfalls in einer Kombination mit MeCN eingesetzt wurden. In Methylethylketon als Lösungsmittel traten die Dihydroperoxyketone in den gleichen Ausbeuten auf wie in Aceton. Die Ketone Pinakolin, Methyl-isopropylketon, Cyclopentanon und Chloraceton ermöglichten in Lösungsmittelgemischen mit MeCN (variable Mischungsverhältnisse Keton : MeCN = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 9, 1 : 19) ebenfalls die Bildung von 53 und 54 in Ausbeuten, die jedoch nicht größer waren als in reinem Aceton. Kein Dihydroperoxyketon wurde bei der Photooxygenierung in MeCN/1.1.1-Trifluoraceton (19 : 1) gefunden.

Bei der Photooxygenierung in Nitromethan mit DCA als Sensibilisator resultierte ohne Zusatz eines Ketons dasselbe Produktgemisch wie in reinem Acetonitril als Lösungsmittel, nämlich Benzophenon bzw. Acetophenon neben polymerem Material. Offensichtlich ist die Ketogruppe im Lösungsmittelmolekül oder in einem Zusatz essentiell für die Bildung der Dihydroperoxyketone 53 und 54, obwohl sich nicht jedes beliebige Keton als wirkungsvoll erweist.

In Schema 10 ist eine Reaktionssequenz für die Produktbildung bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Allene 50 und 51 in Acetonitril und Aceton bzw. in Gegenwart eines Ketons vorgeschlagen. Ausgangspunkt ist der Elektronen-Transfer von 50 (51) auf $^1\text{DCA}^*$ unter Bildung des Radikalkations 50^+ (51^+) und des Radikalanions DCA^- . Letzteres gibt bei der Wechselwirkung mit $^3\text{O}_2$ DCA und O_2^- (siehe dazu Kapitel II.6.). Die anschließende Addition von O_2^- an 50^+ (51^+) sollte erwartungsgemäß zum stabilisierten 1.4-Zwitterion 70 erfolgen. 70 kann nun den Ring zum [2+2]-Cycloaddukt 71 schließen. Diese Reaktion findet in Acetonitril anscheinend ausschließlich statt. Zerfall des intermediären Methylenedioxtans 71 liefert dann Benzophenon (+ Acetophenon) und Diphenylketen (+ Methylphenylketen) 72. Damit die Übereinstimmung mit der Produktverteilung der Photooxygenierung in MeCN, bei der etwa die Hälfte der Ausbeute aus polymerem Material besteht, gewahrt bleibt, müssen wir davon ausgehen, daß die Ketene unter den Belichtungsbedingungen zum größten Teil unter Sauerstoffaufnahme polymerisieren. Nur ein kleiner Anteil sollte zu CO_2 und Benzophenon bzw. Acetophenon oxygeniert werden. In Aceton als Lösungsmittel oder bei Zusatz der oben genannten Ketone wird nach unserer Vorstellung das 1.4-Zwitterion 70 in Konkurrenz mit dem Ringschluß zu der Spezies 67, dem Oxyallyl-Zwitterion, desoxygeniert. Addition von zwei Molekülen Sauerstoff an 67 zum Diradikal 73 und darauffolgende H-Abstraktion vom Aceton bzw. Keton durch dasselbe erzeugt das Endprodukt 53 (54).

Die Bildung des 1.4-Zwitterions 70 wurde über die Addition von O_2^- an 50^+ (51^+) formuliert; möglich wäre auch eine direkte Reaktion von $^3\text{O}_2$ und 50^+ (51^+) zum oxygenierten Radikalkation ($\text{50}^+\text{O}_2$) bzw. ($\text{51}^+\text{O}_2$), welches anschließend von DCA^- und/oder O_2^- zu 70 reduziert werden könnte. Für den letzten Mechanismus spräche die im Vergleich mit den einfachen

Schema 10



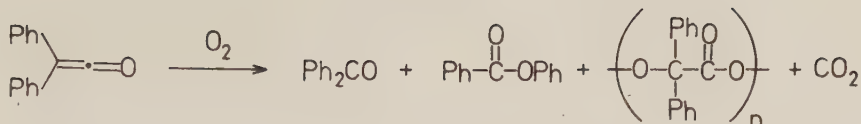
Alkenen sicherlich höhere Reaktivität der Allenradikalkationen. Die Reduktion des Radikalkations $50^+O_2^{\cdot}$ könnte auch durch Abstraktion eines Elektrons von einem Molekül Ausgangsallen vollzogen werden. Damit verbunden wäre ein Kettenmechanismus vergleichbar dem, der in Abschnitt III.2.3. für die Bildung der 1.2-Dioxane diskutiert wurde.

Die Quantenausbeute für die Abnahme des Methyltriphenylallens 51, ϕ (-51), bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung in MeCN wurde bei der Allenanfangskonzentration von 0,025 M durch Vergleich der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit mit der von trans-Stilben ebenfalls bei 0,025 M bestimmt. Auf diesem Weg erhielten wir ϕ (-51) = 0,6[§]. Dieser Wert ist prinzipiell mit allen oben vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen vereinbar. Die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeiten sind für Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen untereinander und in MeCN und Aceton als Lösungsmittel annähernd gleich.

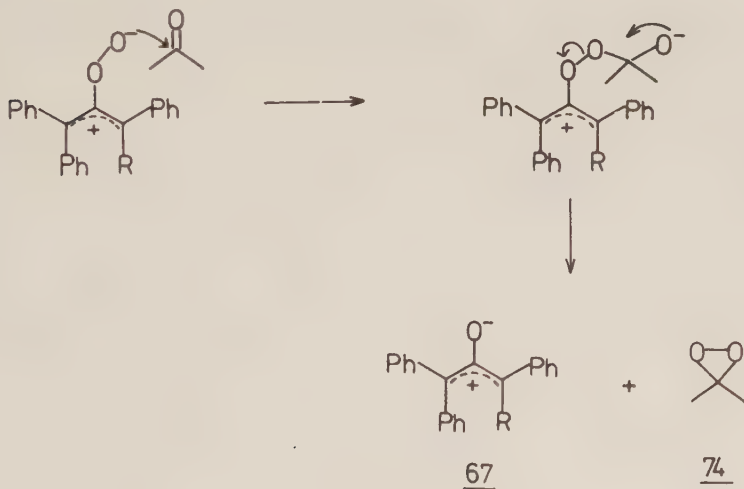
Einige Aspekte des Mechanismus, wie er in Schema 10 vorgeschlagen wurde, bedürfen noch einer detaillierten Diskussion.

Zuerst einige Überlegungen zum Verbleib des Diphenylketens bzw. Methylphenylketens, die als Zwischenprodukte weder isoliert noch durch eine spezifische Abfangreaktion nachgewiesen werden konnten. Wir beobachteten eine rasche Sauerstoffaufnahme bei der Belichtung von unabhängig synthetisiertem Diphenylketen in MeCN und in Aceton in Gegenwart von O_2 und DCA, ebenso wie in Gegenwart von RB. In allen Fällen wurden neben Benzophenon und CO_2 als Hauptprodukte polymere Materialien identifiziert, die nicht näher charakterisiert wurden. Nach Ergebnissen aus der Literatur reagieren Ketene überwiegend mit 3O_2 unter Bildung polymerer Produkte, selbst wenn sie in Anwesenheit typischer Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren belichtet werden (Lit. 101). P.D. Bartlett und Mitarbeiter haben die Autoxidation des Diphenylketens genauer untersucht. Sie finden neben Benzophenon, CO_2 und Phenylbenzoat den Polyester der Benzilsäure in Ausbeuten von 51 - 71 % (Lit. 102).

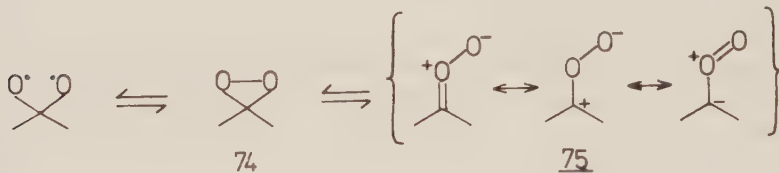
§ Die Quantenausbeute für die Abnahme des trans-Stilbens bei der Konzentration 0,025 M wurde nach Lit. 9 zu 0,4 abgeschätzt. Die Anfangsgeschwindigkeiten der O_2 -Aufnahme sind: v_0 (51) = 23,8 ml/h und v_0 (tr.-Stilben) = 7,6 ml/h. Da 51 in MeCN unter den Belichtungsbedingungen 2 Mol O_2 aufnimmt, ist ϕ (-51) = $0,4 \cdot 23,8 / 7,6 \cdot 2 = 0,6$.



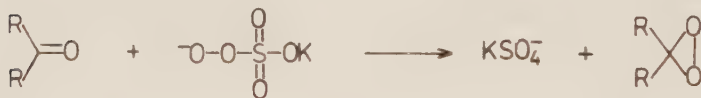
Über den Mechanismus der Bildung der Dihydroperoxyketone 53 und 54 wissen wir zum jetzigen Zeitpunkt nur wenig, das über eine Spekulation hinausreicht. In Schema 10 formulierte ich 70 als gemeinsames Zwischenprodukt, das entweder eine [2+2]-Cycloaddition eingeht oder in einer Konkurrenzreaktion mit Aceton in die Spezies 67 übergeht. Letztere Reaktion läuft unter Umständen über einen nukleophilen Angriff der Peroxogruppe am Carbonylkohlenstoff des Acetons ab, mit dem Ergebnis eines Sauerstoff-Transfers auf Aceton, möglicherweise unter Bildung des Dimethyldioxirans 74.



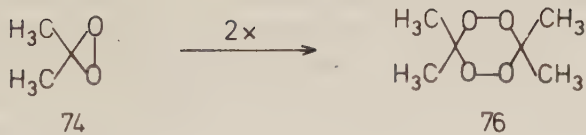
Dioxirane wie 74 sind Valenzisomere zu den Carbonyloxiden 75. Eine Reihe von MO-Berechnungen betreffend die Struktur und Stabilität der Dioxirane und Carbonyloxide sind publiziert worden (Lit. 103). Sie zeigen alle für das Dioxiran eine um 30 - 40 kcal/Mol höhere Stabilität gegenüber dem Carbonyloxid. Da für die Energiebarriere der Isomerisierung von 74 und 75 ein Wert von ca. 25 kcal berechnet wurde (Lit. 104), sollten beide als diskrete Spezies existieren können.



Während Carbonyloxide u. a. als Zwischenstufen bei der Zersetzung der Primärozonide diskutiert werden (Lit. 105), gibt es Hinweise, daß Dioxirane als Resultate eines nukleophilen Angriffs von Peroxo-Verbindungen wie Salzen der Caroschen Säure auf Ketone erzeugt werden (Lit. 106, 107). In Analogie zu dieser Reaktion formulierten wir oben bereits die Desoxygenierung von 70 in Gegenwart von Aceton.

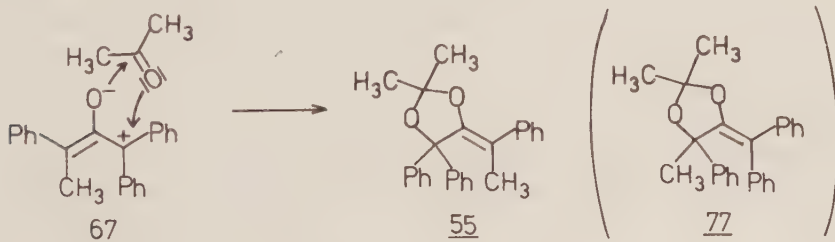


Wie das Dioxiran 74 - falls es überhaupt entsteht - unter unseren Reaktionsbedingungen weiterreagiert, darüber kann nur im Rahmen des allgemein Bekannten spekuliert werden, da es bisher nicht gelang, irgendein Reaktionsprodukt des Acetons oder sonst eines zugesetzten Ketons zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen. Als mögliche Folgeprodukte des Dioxirans 74 sind das Dimerisierungsprodukt 76 und entsprechend auch Oligomere davon zu erwarten.



Der Grund für den geringen Erfolg bei dem Nachweis eines Reaktionsproduktes des Acetons ist sicherlich in der leichten Flüchtigkeit dieser Produkte zu suchen, die beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wahrscheinlich quantitativ verlorengehen.

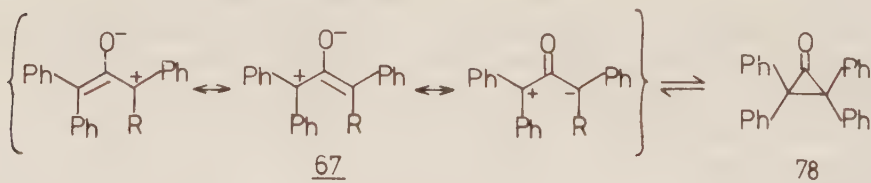
Ins Auge gefaßt werden muß auch eine Baeyer-Villiger-Umlagerung des Dioxirans zum entsprechenden Ester, obwohl die Baeyer-Villiger-Oxidation des Acetons nicht zum Essigsäuremethylester, sondern ausschließlich zum dimeren Ketonperoxid 76 führt (Lit. 108). Da die Dihydroperoxyketone 53 und 54 auch bei Belichtungen in MeCN/Cyclopentanon gebildet werden, wurde versucht, das Baeyer-Villiger-Oxidationsprodukt des Cyclopentanons, das δ -Valerolacton, nachzuweisen. Es taucht zwar auf, jedoch nur zu 4 % (berechnet unter der Annahme, daß ein Molekül Lacton pro Molekül Dihydroperoxyketon gebildet wird). Die kleine Menge Lacton ist möglicherweise das Ergebnis einer nachträglichen Oxidation von Cyclopentanon durch 53 unter den Bedingungen der Aufarbeitung (das Cyclopentanon wurde bei Normaldruck abdestilliert, wobei das gesamte Dihydroperoxyketon zerfiel; Badtemperatur 150°C). In einem Kontrollexperiment konnte δ -Valerolacton, das zu Beginn der Photooxygenierung von 51 in MeCN/Cyclopentanon (2:1) zugesetzt wurde, wieder unverändert und quantitativ nachgewiesen werden. Für das Auftreten des Oxyallyl-Zwitterions 67 bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung der Allene 50 und 51 in Aceton spricht das Addukt 55. Dieses Addukt läßt sich am ehesten durch eine Cycloaddition von Aceton an 67 erklären.



Bis jetzt ist allerdings nicht klar, wieso das Addukt 55 nur bei der Photooxygenierung in dem Lösungsmittelgemisch MeCN/Aceton, nicht aber in reinem Aceton gebildet wird. Möglicherweise sind hier Lösungsmittelpolaritäten entscheidend, die auf die Elektronenverteilung und damit auf das Reaktionsverhalten im Zwitterion Einfluß nehmen. Das etwas polare MeCN begünstigt unter Umständen die über einen polaren Übergangszustand ablaufende Addition von Aceton an das Zwitterion 67.

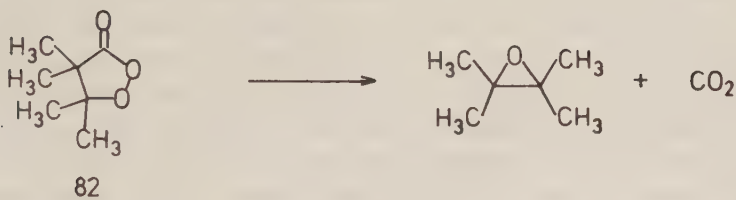
Wegen der - zwar bedingten - Symmetrie des Zwitterions 67 sollte man zwei Addukte mit Aceton erwarten. Gefunden wird jedoch nur das Addukt 55, nicht aber das Addukt 77, ein Befund, der bisher nicht erklärt werden kann.

Bleibt noch ein letztes Problem zu beleuchten. Dies betrifft die Oxygenierung des Oxyallyl-Zwitterions 67 durch molekularen Sauerstoff. Dieser Schritt führt letztlich zur Bildung der Dihydroperoxyketone. Oxyallylzwitterionen werden unter anderem als Zwischenstufen bei der Favorski-Umlagerung (Lit. 109) und im Zusammenhang mit der Reaktivität der Cyclopropanone (Lit. 110) diskutiert. Neben der 1,3-dipolaren Schreibweise läßt sich 67 auch in diradikalischen Grenzformeln schreiben. Die offenkettige Form steht möglicherweise im Gleichgewicht mit einer cyclischen Form, dem Cyclopropanon 78.



Turro et al. berichteten über die rasche Reaktion von Tetramethylcyclopropanon 79 mit $^3\text{O}_2$ in benzolischer Lösung unter Bildung von 85 - 90 % Aceton und CO sowie 10 - 15 % Tetramethyloxiran 80 und CO_2 (Lit. 110). Die Reaktivität des Tetramethylcyclopropanons wurde auf die leichte Ringöffnung zu 1,3-Dipolen oder, je nach Formulierung, 1,3-Diradikalen zurückgeführt. Als Zwischenprodukt bei der Oxygenierung von Tetramethyl-

cyclopropanon mit $^3\text{O}_2$ nahmen Turro et al. das 2.2.5.5-Tetramethyl-3.4-dioxa-cyclopentanon 81 bzw. das Tetramethylpropionsäure- β -peroxylacton 82 an.



Um zu den Dihydroperoxyketonen zu gelangen, müssen zwei Moleküle Sauerstoff mit dem Oxyallyl-Zwitterion 67 reagieren. Das daraus resultierende Diperoxy-Diradikal 73 sättigt sich durch Abstraktion zweier H-Atome vom Aceton, das als einzige Wasserstoffquelle in Frage kommt.

Wir sehen in der vorangehenden Diskussion, daß der Mechanismus zur Bildung der Dihydroperoxyketone, wie er in Schema 10 vorgeschlagen wurde, sich einigermaßen widerspruchsfrei in bisher Bekanntes einfügt. Dennoch bleibt dies nur ein vorläufiger Versuch. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus bleibt zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

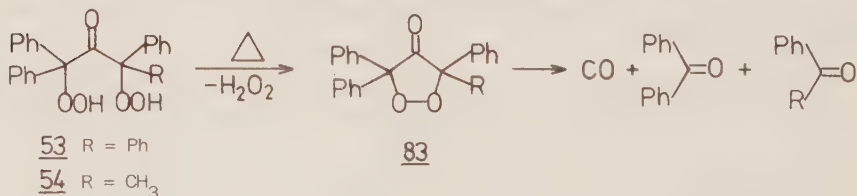
IV.1.5. Zerfall der Dihydroperoxyketone

IV.1.5.1. Thermischer Zerfall

Die Dihydroperoxyketone 53 und 54 zersetzen sich bei höherer Temperatur in Lösung rasch unter Gasentwicklung. Nach 15 Minuten Kochen in Isopropanol unter Rückfluß war die Thermolyse von 53 und 54 vollständig. Das gebildete Gas wurde gaschromatographisch und massenspektroskopisch untersucht. Es handelte sich ausschließlich um CO (99 %) neben Spuren CO₂ (<1%). Das ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysegemisches zeigte gleichzeitig eine quantitative Umsetzung zu den Ketonen Benzophenon bzw. Acetophenon. Dies bestätigte auch die gaschromatographische Analyse. Obwohl die Thermolyse vollständig war, setzte die Lösung anschließend Jod frei, wenn sie mit einer Lösung von KJ in Eisessig vereinigt wurde. Entsprechend mußte die Lösung noch irgendeine oxidierende Spezies, möglicherweise H₂O₂ enthalten. Bei der jodometrischen Titration dieser Lösung wurden annähernd genau 0,5 mmol Na₂SO₃ pro mmol eingesetztem 53 verbraucht, d. h. 25 % H₂O₂, falls es sich um dieses handelt, lagen in der Lösung vor (berechnet unter der Annahme, daß ein Molekül 53 ein Molekül H₂O₂ ergibt).

Die Thermolyse von 53 und 54 verläuft in anderen Lösungsmitteln analog, benötigt allerdings bei niedrig siedenden Lösungsmitteln entsprechend längere Reaktionszeiten.

Im Hinblick auf die Zersetzungsprodukte läßt sich ein Zerfallsmechanismus über das 3.4-Dioxa-cyclopentanon 83 als Zwischenprodukt formulieren. 83 geht aus 53 bzw. 54 durch Abspaltung von H₂O₂ hervor und zerfällt anschließend zu CO und den Ketonen.



3.4-Dioxa-cyclopentanone sind nach meinem Wissen bisher noch nicht in Substanz isoliert worden. Adam et al. (Lit. 111) berichteten über ein in ein

bicyclisches System eingebautes 3.4-Dioxa-cyclopentanon, das in Lösung bereits bei -10°C unter Decarbonylierung zerfiel. Dabei trat Chemilumineszenz auf.

Alternativ könnte 53 und 54 thermisch auch über die Spaltung der O-O Bindung der Hydroperoxygruppen unter Bildung von OH-Radikalen zerfallen, die dann zu H_2O_2 dimerisieren. Der Rest des Moleküls fragmentiert daraufhin wie gehabt zu CO und den Ketonen.

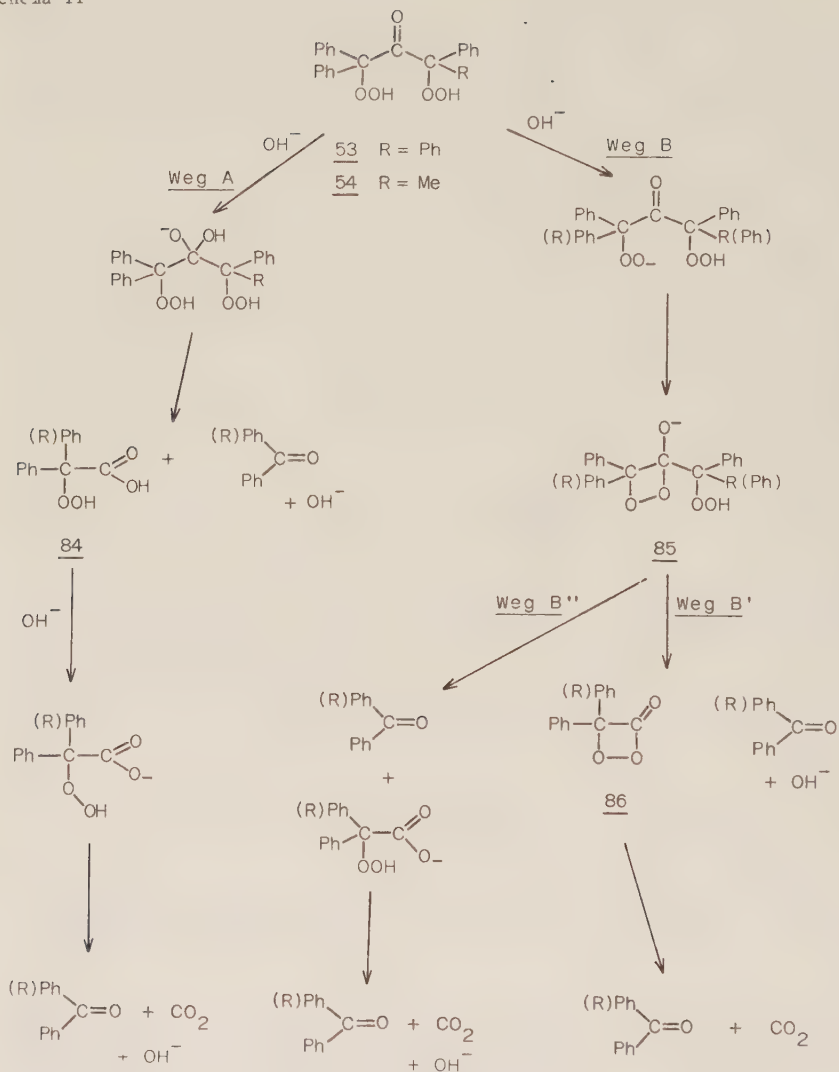
IV.1.5.2. Basenkatalysierter Zerfall

Fügt man zu einer Lösung von 53 und 54 eine katalytische Menge Base hinzu, KOH, NaOMe oder KOtBu, so erfolgt bereits bei Raumtemperatur eine rasche und vollständige Zersetzung unter Selbsterwärmung. Gleichzeitig wird wiederum Gasentwicklung beobachtet. Wir untersuchten die Zersetzung von 53 und 54 in Methanol in Gegenwart von KOH genauer. Eine Lösung von 53 bzw. 54 wurde bei 0°C in einem geschlossenen System mit einer äquimolaren Menge an KOH[§] in MeOH versetzt. Nach Abklingen der spontan einsetzenden Reaktion, die sich durch Gasentwicklung anzeigte, ließ man den Ansatz noch 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Anschließend säuerte man die Lösung an, wobei es nochmals zu einer starken Gasentwicklung kam und untersuchte das gesamte während der Reaktion gebildete Gasgemisch. Die gaschromatographische Analyse ergab diesmal überwiegend CO_2 neben nur wenig CO, im Verhältnis 90 : 10. Daneben wurden wiederum die Ketone als einzige weitere Produkte gebildet. Die Lösung mit den Zersetzungsprodukten setzte kein Jod frei beim Vereinigen mit einer Lösung von KJ in Eisessig.

Für den basenkatalysierten Zerfall von α -Hydroperoxyketonen werden in der Literatur zwei Mechanismen diskutiert (Richardson et al., Lit. 88, Sawaki und Ogata, Lit. 89, Kamiya et al., Lit. 90). In Schema 11 sind beide Zerfallsmechanismen auf den Fall der Dihydroperoxyketone 53 und 54 angewendet. Der Weg A wird eingeleitet durch Angriff der Base

§ Wegen der möglichen Salzbildung von OH^- mit dem frei werdenden CO_2 zu Carbonaten sind katalytische Mengen Base für einen raschen Umsatz nicht ausreichend. Andernfalls verlangsamt die Zersetzung, da das Carbonat nur noch eine unzureichend starke Base ist.

Scheme 11



am Carbonylkohlenstoff. Daran schließt sich die Fragmentierung zu Benzophenon bzw. Acetophenon und der α -Hydroperoxy-carbonsäure 84 an. 84 fragmentiert nach der Deprotonierung der Carboxylgruppe sehr leicht zu CO_2 , OH^- und wiederum zu Benzophenon bzw. Acetophenon. Bei dem Weg B tritt nach der Deprotonierung der Hydroperoxygruppe der Ringschluß zum Dioxetan 85 ein. Von diesem aus sind zwei Möglichkeiten des Zerfalls denkbar: Das Dioxetan 85 kann entweder zum Peroxylacton 86 fragmentieren, welches anschließend zu CO_2 und Keton zerfällt (Weg B'), oder unter Spaltung des Dioxetanrings das Keton neben dem Anion der α -Hydroperoxy-carbonsäure 84 (Weg B'') bilden. Letzteres fragmentiert wie bereits gehabt zu CO_2 und Keton[§].

Wie die unterschiedlichen Reaktionsprodukte zeigen, laufen thermischer und basenkatalysierter Zerfall offensichtlich über verschiedene Reaktionswege ab. CO -Entwicklung sollte demnach auf den thermischen und CO_2 -Entwicklung auf den basenkatalysierten Zerfall hinweisen. Das in kleinen Mengen bei der basenkatalysierten Zersetzung auftretende CO ist sehr wahrscheinlich auf den begleitenden thermischen Zerfall zurückzuführen, da es in Gegenwart von Base zu einer stark exothermen Reaktion unter Selbsterwärmung kommt.

Beim Versetzen von Lösungen von 53 oder 54 in Methanol mit konz. Schwefelsäure tritt kein beschleunigter Zerfall der Dihydroperoxyketone auf. Die Lösungen verhalten sich wie bei der thermischen Zersetzung.

§ Adam et al. berichteten über die extreme Basenempfindlichkeit der α -Hydroperoxy-carbonsäuren, die unter diesen Bedingungen rasch zu CO_2 , OH^- und Keton fragmentieren (Lit. 112).

IV.1.5.3. Zerfall unter Chemilumineszenz

Bei dem Mechanismus der basenkatalysierten Zersetzung (Schema 11) über Weg B formulierten wir als Zwischenstufen Dioxetane und Peroxylactone. Der Zerfall über Weg B sollte deshalb von Chemilumineszenz begleitet sein (zur Chemilumineszenz von Dioxetanen und α -Peroxylactonen siehe Lit. 113 und 114).

Versetzt man eine Lösung von 53 oder 54 in CH_2Cl_2 mit einer katalytischen Menge KOtBu, so kann man im Dunkeln in der Tat eine allerdings äußerst schwache Lumineszenz beobachten, deren Farbe wegen der geringen Intensität nicht klassifiziert werden kann. Die Lumineszenz läßt sich durch Hinzufügen von fluoreszierenden Verbindungen wie Fluorescein, Perylen, Diphenylanthracen, Rubren u.a. um ein Vielfaches erhöhen (indirekte Chemilumineszenz). Beide Dihydroperoxyketone 53 und 54 zeigen praktisch identisches Verhalten bezüglich der Lumineszenzerscheinungen. Um wenigstens eine qualitative Diskussion über den Mechanismus der Chemilumineszenz bei dem basenkatalysierten Zerfall der Dihydroperoxyketone zu ermöglichen, zersetzten wir 53 und 54 in Abwesenheit und in Gegenwart verschiedener Fluorescer und klassifizierten die auftretenden Leuchterscheinungen nach rein subjektiven Beobachtungen. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Sie müssen in dem Bewußtsein gesehen werden, daß das menschliche Auge wegen der unterschiedlichen spektralen Empfindlichkeit nur ein sehr ungenügendes Meßinstrument darstellt. Mit in diese Diskussion eingeschlossen werden müssen gleichzeitig die Fluoreszenzquantenausbeuten der fluoreszierenden Verbindungen (Tabelle 14).

Wie man bereits aus der Farbe des emittierten Lichts schließen kann, handelt es sich bei der indirekten Chemilumineszenz um die Fluoreszenz der zugesetzten fluoreszierenden Verbindungen. Die indirekte Chemilumineszenz ist am intensivsten mit elektronenreichen Fluoreszenzfarbstoffen wie Rubren, Perylen, Diphenylanthracen, obwohl sie auch in Gegenwart sehr elektronenarmer fluoreszierender Verbindungen wie 9.10-Dicyananthracen noch beobachtet werden kann.

Das Auftreten der Chemilumineszenz bei der basenkatalysierten Zersetzung von 53 und 54 steht in Einklang mit einem wenigstens teilweisen Zerfall über Weg B in Schema 11.

Andererseits wird eine schwache indirekte Chemilumineszenz auch bei

Tab. 13: Chemilumineszenz bei der thermischen und basenkatalysierten Zersetzung von 53 und 54(a).

Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Fluoreszenzkomponente	Lumineszenz Farbe	Intensität (b)
CCl_4	Erwärmen ^(c)	-	-	-
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	-	-	-
CCl_4	Erwärmen ^(c)	Perylen	blau-grün	+
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	Perylen	blau-grün	++++
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	Dibromperylene ^(e)	grün-blau	+++
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	Dicyanperylene ^(e)	grün	+
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	9.10-Diphenyl-anthracen	blau	++++
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	9.10-Dibromanthracen	blau	++
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	9.10-Dicyanthracen	blau	+
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	Tetracen	grün	+++
CH_2Cl_2	KOtBu ^(d)	Rubren	gelb-grün	+++++
MeOH	KOH ^(d)	Fluorescein	gelb-grün	++++

(a) 53 und 54 zeigen beide dasselbe Verhalten;

(b) Subjektive Klassifizierung der Lumineszenzintensität: wenig intensiv (+) bis sehr intensiv (++++); bei hoher Intensität ist die Lumineszenz 30 Min. nach Basenzugabe noch gut sichtbar (eingesetzte Menge an 53 (54) = 30 mg).

(c) Erwärmen auf 60 - 70°C;

(d) Zugabe von 0,5 Äquivalent Base bezogen auf 53 (54); Nach Zugabe der Base muß unter Umständen mit Eis gekühlt werden, da die im Zuge der Zersetzung auftretende Eigenerwärmung der Lösung die thermische Zersetzung von 53 (54) auslöst.

(e) Gemisch aus 3.9- und 3.10.-disubstituiertem Perylen.

der thermischen Zersetzung in CCl_4 mit Perylen als Fluoreszenzfarbstoff beobachtet. Als einfache Erklärung bietet sich an, daß bei der thermischen Zersetzung ebenfalls ein kleiner Prozentsatz, möglicherweise durch Katalyse von Spuren Base, über den Mechanismus in Schema 11, Weg B, abläuft.

IV.1.5.4. Mechanismus der Chemilumineszenz beim basenkatalysierten Zerfall der Dihydroperoxyketone

Chemilumineszenz tritt auf, wenn die bei einer Reaktion frei werdende Energie in elektronische Anregungsenergie eines der Reaktionsprodukte umgewandelt wird, welches diese dann in Form von Photonen emittiert. Auf diese Weise wird chemische Energie in elektronische Energie überführt (Übersichtsartikel dazu in Lit. 115). Eine Schlüsselbedingung für die wirksame Erzeugung angeregter Zustände fordert, daß die Energie am Übergangszustand einer solchen Reaktion mindestens so groß ist wie die niedrigste elektronische Anregungsenergie eines der Reaktionsprodukte. Diese Forderung schränkt die Zahl der chemilumineszierenden Systeme stark ein und begrenzt sie auf sogenannte hyperenergetische Moleküle. Eine wichtige Klasse solcher energiereicher Moleküle sind die Dioxetane (87) (Lit. 116, 117) und damit strukturverwandte Verbindungen, vor allem die Dioxetanone (88) (Lit. 114, 117), die auch als Peroxylactone bezeichnet werden.

Die Dioxetane (87) zerfallen bei der Thermolyse quantitativ in 2 Carbonylfragmente, von denen eines im angeregten Zustand vorliegt und zwar überwiegend als Triplett und nur wenig als Singulett (Lit. 117).

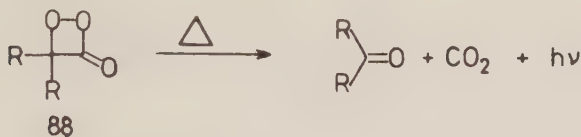


Die direkte Chemilumineszenz durch Emission eines Lichtquants vom primär angeregten Carbonylfragment ist häufig sehr schwach, da die Carbonylverbindungen geringe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen, und die Phosphoreszenz mit wenigen Ausnahmen in Lösung nicht beobachtbar ist. Durch Energie-

Transfer auf geeignete, im sichtbaren Spektralbereich stark fluoreszierende Verbindungen wie Diphenylanthracen, Dibromanthracen, Rubren u.a., kann die Lumineszenzquantenausbeute um ein Vielfaches erhöht werden (indirekte Chemilumineszenz). Beobachtet wird dann nicht mehr die Lumineszenz des primär angeregten Bruchstückes, sondern die des Fluoreszenzzusatzes.



Thermolyse von Dioxetanonen (88) gibt Keton, CO_2 und Licht (Lit. 114). Die begleitende Chemilumineszenz resultiert aus der Emission von Singulett- und Triplett-Keton. Diese Zustände werden bei Aceton im Falle der Thermolyse des Dimethyldioxetanons mit einer Effizienz von 0,1 % (Singulett) und 1,5 % (Triplett) gebildet (Lit. 118).

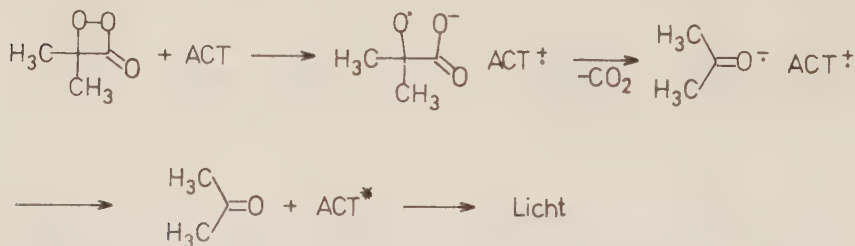


Der thermische Zerfallsmechanismus und die damit verbundene Anregung läuft bei den Dioxetanonen im wesentlichen analog den Dioxetanen ab. Gleichwohl scheinen die Reaktionsmöglichkeiten der indirekten Chemilumineszenz in Gegenwart fluoreszierender Verbindungen vielfältiger zu sein. Der Zerfall der Dioxetanone wird durch elektronenreiche Verbindungen z.B. elektronenreiche Aromaten wie Perylen, Rubren u. a. katalysiert, wobei gleichzeitig die Fluoreszenz dieser Zusätze beobachtet werden kann. Dieses Phänomen hat G.B. Schuster mit dem Konzept des "chemically initiated electron exchange luminescence"-Mechanismus (CIEEL) zu erklären versucht (Lit. 119, 120). Die Theorie beruht auf der Erkenntnis, daß die Annihilation entgegengesetzt geladener Radikationen angeregte elektronische Zustände erzeugen kann (Lit. 121). Die potentielle Energie, die in zwei entgegengesetzt geladenen Radikationen gespeichert ist, kann in einfacher Weise aus den elektrochemischen Oxidations- und Reduktions-

potentialen abgeschätzt werden. Ist sie größer als der niedrigste angeregte Zustand einer der beiden Komponenten, dann kann es beim Elektronenübergang zur Bildung eines angeregten Zustands kommen. Der CIEEL-Mechanismus wurde zuerst vorgeschlagen, um die bei der Zersetzung von Diphenylperoxid und sekundären Peroxyester in Gegenwart von elektronenreichen, fluoreszierenden Aromaten beobachteten Lumineszenzphänomene erklären zu können (Lit. 122), wurde aber bald als ein allgemein gültiges Konzept erkannt.

Beim CIEEL-Mechanismus ist die Funktion des fluoreszierenden Zusatzes nicht ausschließlich auf die Emission der elektronischen Energie beschränkt, sondern er dient als Katalysator bei der Zersetzung des Peroxids und wird deshalb auch als Aktivator bezeichnet (ACT) (Lit. 119).

Schuster formulierte für die Lumineszenz bei der Zersetzung von Dimethyldioxetanon (88, $R=CH_3$) in Gegenwart eines Aktivators die Reaktionssequenz (Lit. 119):



Die Schlüsselreaktion und gleichzeitig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Ein-Elektronen-Transfer vom Aktivator auf das Dioxetanon. Spaltung der O-O Bindung gefolgt von der Abspaltung von CO_2 liefert das Radikalanion vom Aceton. Die Ladungsannihilation mit dem Radikalkation des Aktivators erzeugt Aceton und den Aktivator im angeregten Zustand, welcher seine Energie in Form von Licht abgeben kann. Nicht ausgeschlossen werden kann die Fragmentierung des Radikalanions in Aceton und $\text{CO}_2^\cdot$, das seinerseits den Ladungs-Rücktransfer mit $\text{ACT}^\dagger$ vollzieht.

Der primäre Schritt des Elektronen-Transfers vom Aktivator auf das Peroxid sollte durch Substituenten, die die negative Ladung am Peroxid stabilisieren können, begünstigt werden.

Sowohl beim CIEEL-Mechanismus wie beim Energie-Transfer-Mechanismus sprechen wir von indirekter Chemilumineszenz. Was sind die Kriterien für eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen? Wir wollen die Diskussion hier auf Dioxetane und Dioxetanone beschränken, die, wie bereits erwähnt, beim thermischen Zerfall ein angeregtes Carbonylfragment geben können, welches unabhängig von der Struktur überwiegend im Triplett-Zustand vorliegt. Energie-Transfer vom Triplett des Carbonylfragments auf einen angeregten Singulettzustand einer fluoreszierenden Verbindung, z.B. 9.10-Diphenylanthracen, sollte wegen des Spinverbots wenig effizient sein. Besser sollte der Energie-Transfer ablaufen, wenn als fluoreszierende Verbindung 9.10-Dibromanthracen (DBA) verwendet wird, da der Schweratom-effekt des Broms eine Abschwächung des strikten Übergangsverbots zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität bewirkt (Lit. 123). Dieses Verhalten findet man bei der Zersetzung von Dioxetanen auch tatsächlich. Die Lumineszenzausbeute ist mit DBA als Fluoreszenzzusatz wesentlich größer als mit DPA, trotz der viel höheren Fluoreszenzquantenausbeute des letzteren (Lit. 67, 124).

Liegt ein CIEEL-Mechanismus vor, dann ist die indirekte Lumineszenz um so intensiver, je leichter oxidierbar, d. h. je niedriger das Oxidationspotential des Fluoreszenzfarbstoffs ist. Als günstig erweisen sich Perylen, Rubren und besonders die elektronenreichen Aromaten, die Schuster in seinen Arbeiten verwendet hat, z. B. Dimethyldihydrophenazin (Lit. 119, 122).

Kommen wir zurück zur indirekten Chemilumineszenz bei der basenkatalysierten Zersetzung der Dihydroperoxyketone 53 und 54. In Tabelle 14 ist eine Übersicht über die Oxidationspotentiale, Fluoreszenzquantenausbeuten und die Singulett-Anregungsenergie $E_{0,0}$ ($S^0 \rightarrow S^1$) der verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe, soweit diese Daten zur Verfügung standen, zusammengestellt.

Nach den Ergebnissen in Tabelle 13 nimmt die Lumineszenzausbeute mit zunehmendem Oxidationspotential des Fluoreszenzfarbstoffes ab. Sie ist am größten mit den guten Elektronendonatoren Rubren, Perylen und 9.10-Diphenylanthracen und verringert sich beim Übergang zu Dibromperylen bzw. Dibromanthracen und zu Dicyanthracen bzw. Dicyanperylen. Wäre die indirekte Chemilumineszenz in unserem Fall nur auf Energie-Transfer zurückzuführen, müßte Dibromanthracen und Dibromperylen als Fluorescer am wirkungsvollsten sein, vorausgesetzt, das angeregte Bruchstück liegt überwiegend im Tri-

Tab. 14: Oxidationspotentiale $E_{1/2}^{Ox}$, Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f und Singulett-Anregungsenergien $E_{0,0}$ einiger fluoreszierender Verbindungen.

fluoreszierende Verbindung	$E_{1/2}^{Ox}, V^{(a)}$	$\phi_f^{(b)}$	$E_{0,0}^{(b)}$ kcal/Mol
Rubren	0,82	1,00 (g)	54 (g)
Tetracen	0,77	0,16/0,21	60
Perylen	0,85	0,89/0,98	65
Dibromperylene ^(c)	1,26 ^(c)		
9.10-Diphenylanthracen	1,22 ^(e)	0,85/1,0	70
9.10-Dibromanthracen	1,49 ^(f)	0,10	70
9.10-Dicyananthracen	>2 ^(d)	0,90 ^(h)	67 ⁽ⁱ⁾
Fluorescein		0,92	55

(a) Werte entnommen Lit. 125

(b) Werte entnommen Lit 126

(c) Isomerengemisch aus 3.9- und 3.10-Dibromperylene;

(d) eigene Messung;

(e) Umgerechnet von $E^{Ox} = 0,92$ V gegen Ag/0,01 N AgNO₃; durch Addition von 0,30 erhält man den Wert gegen SCE (Lit. 125).

(f) Umgerechnet von $E^{Ox} = 1,15$ V gegen Ag/0,1 N AgNO₃; Addition von 0,34 gibt den Wert gegen SCE (Lit. 125).

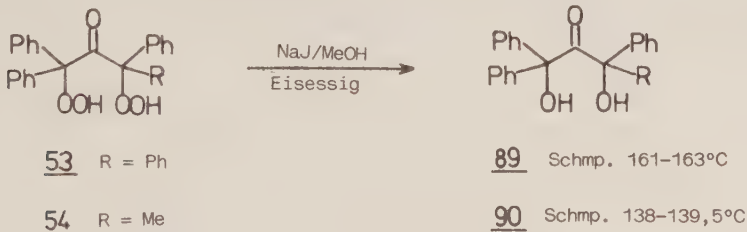
(g) Lit. 122; (h) Lit. 61, (i) Lit. 33.

plettzustand vor (dies ist beim thermischen Zerfall der Dioxetane und Dioxetanone, weitgehend unabhängig von der Struktur, auch tatsächlich der Fall, Lit. 117). Diese Befunde lassen einen CIEEL-Mechanismus für die Lumineszenz bei der basenkatalysierten Zersetzung von 53 und 54 in Gegenwart von elektronenreichen Fluoreszenzfarbstoffen verantwortlich erscheinen. Mit elektronenarmen Fluoreszenzzusätzen wird vermutlich der weniger effiziente Energie-Transfer-Mechanismus zum Tragen kommen.

Welche Konsequenzen ergeben sich aus dem Auftreten eines CIEEL-Mechanismus für die in Schema 11 skizzierte Zerfallssequenz der Dihydroperoxyketone unter basischen Bedingungen? Von zwei Zwischenstufen, die dort formuliert wurden, erwartet man beim Zerfall angeregte Bruchstücke. Das Dioxetan 85 kann durch Spaltung des Vierrings in Benzophenon (Acetophenon) und dem Anion der α -Hydroperoxy-carbonsäure 84 zerfallen (Weg B''), mit vermutlich Benzophenon (Acetophenon) im angeregten Zustand, der, wie bereits besprochen, eher ein Triplett denn ein Singulett sein sollte. Energie-Transfer vom Triplett-Benzophenon (Acetophenon) auf den Singulettzustand des Fluoreszenzzusatzes ist spinverboden und steht im Widerspruch zu dem Ergebnis, wonach in Gegenwart von Diphenylantracen eine intensive, in Gegenwart von Dibromanthracen jedoch nur eine relativ schwache Lumineszenz beobachtbar ist. Vermutlich ist vielmehr das Peroxylacton 86, das aus 85 durch Fragmentierung hervorgeht, die Zwischenstufe, die Anlaß zur indirekten Chemilumineszenz gibt (Weg B') und die obendrein mit einem CIEEL-Mechanismus vereinbar ist. Ein CIEEL-Mechanismus mit dem Dioxetan 85 scheint unwahrscheinlich, da eine Stabilisierung der negativen Ladung des im primären Elektronen-Transferschritt gebildeten Radikalions, anders als mit den α -Peroxylactonen, nicht stattfinden kann.

IV.1.6. Reduktion der Dihydroperoxyketone

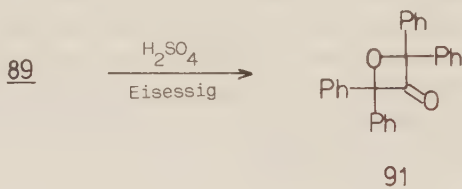
Die Dihydroperoxyketone 53 und 54 lassen sich mit Na_2SO_3 , oder besser mit NaJ, zu den entsprechenden Dihydroperoxyketonen 89 und 90 reduzieren. Dies geschieht durch Versetzen einer Lösung von NaJ in MeOH/Eisessig mit einer Lösung des Dihydroperoxyketons in MeOH bei Raumtemperatur. Die Dirole 89 und 90 entstehen als einzige Reaktionsprodukte.



Bei der Reaktion mit Na_2SO_3 in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ kommt es zusätzlich zu den Diolen noch zur Bildung der Nebenprodukte Benzophenon bzw. Acetophenon, selbst wenn die Umsetzung im Eisbad durchgeführt wird. Der Grund ist vermutlich die Basizität von SO_3^{2-} , die ausreicht, um die Zersetzung von 53 und 54 zu katalysieren.

Die Diole 89 und 90 wurden spektroskopisch und an Hand ihrer analytischen Daten identifiziert und charakterisiert. Sie dienen als weiterer Beweis für die Struktur der Dihydroperoxyketone. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die OO-H Protonen der Dihydroperoxyketone bei ca. 8 ppm verschwunden, dafür tauchen die O-H Protonen der Diole bei ca. 4 ppm auf.

Kurzzeitiges Erhitzen der Diole 89 und 90 in Eisessig mit einer katalytischen Menge konz. H_2SO_4 führt zur Dehydratisierung. Mit 89 erhält man auf diese Weise quantitativ das Tetraphenylloxetanon 91.



Die physikalischen Daten von 91 stimmen mit dem bereits in der Literatur beschriebenen Tetraphenylloxetanon überein (Lit. 127). Charakteristisch für den 4-Ring ist die CO -Schwingung bei 1814 cm^{-1} im IR-Spektrum.

Mit dem Diol 90 gelingt es nicht, nach der beschriebenen Methode ein analoges Methyl-triphenyl-oxetanon darzustellen. Man isoliert überwiegend Zersetzungsprodukte. Als eine Hauptkomponente konnte Acetophenon identifiziert werden. Wahrscheinlich wird unter den Reaktionsbedingungen eine säurekatalysierte Spaltung des Oxetanons ausgelöst.

IV.2. Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Allenen

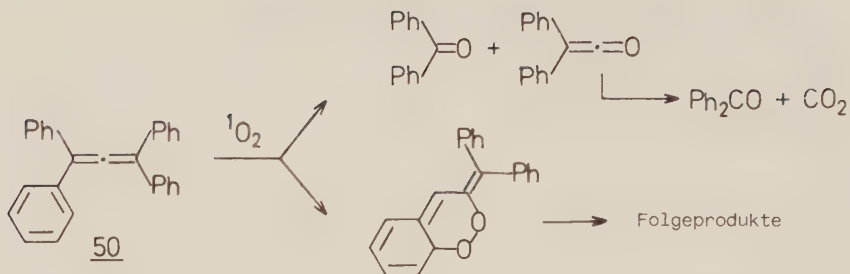
Einführung

Während phenylsubstituierte Allene nach den Ergebnissen dieser Arbeit unzweifelhaft via Elektronen-Transfer photooxygeniert werden können, so ist doch noch nicht eindeutig geklärt, wie reaktiv sich Allene, phenyl- wie alkylsubstituierte, als Akzeptoren gegenüber Singulett-Sauerstoff verhalten. Insbesondere ihre Einordnung hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Produktbildung im Vergleich mit anderen $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren wie den Alkenen steht noch aus. Aus diesem Anlaß wurden Tetraphenylallen, Triphenylmethylallen, Tetramethylallen, Trimethylallen und 1.1-Dimethylallen in Gegenwart typischer Singulett-Sauerstoff-Sensibilisatoren belichtet und die Produkte, soweit dies im Rahmen dieser Arbeit möglich war, isoliert und identifiziert. Die absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit den Allenen wurden zwar nicht bestimmt, jedoch ist über die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme und durch Ermittlung der Konkurrenzkonstanten relativ zur $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung von Tri-*t*-butylphenol eine quantitative Aussage möglich.

IV.2.1. Tetraphenylallen und Triphenylmethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptoren

Die Belichtung von Tetraphenylallen in CCl_4 (0,025 M) in Gegenwart von Sauerstoff und TPP wird von einer langsamen, aber konstanten O_2 -Aufnahme begleitet. Obwohl im Verlauf einer 21-stündigen Belichtung 1,8 Äquivalente O_2 aufgenommen wurden, findet man im ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt noch ca. 50 % Ausgangsmaterial. Dies läßt auf einen O_2 -Verbrauch von mehr als 2 Molekülen O_2 pro Molekül Allen schließen. Neben den Signalen für Benzophenon, das eindeutig als Hauptprodukt identifiziert und im Anschluß daran auch isoliert werden konnte, tauchen noch schwache Signale im Bereich der olefinischen Protonen auf, deren Herkunft bisher unbekannt ist. Sie sind möglicherweise auf Produkte zurückzuführen, die durch [2+4]-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an das durch die allenische Doppelbindung und den Phenylring gegebene Diensystem entstehen. Im Anschluß an die Belichtung konnte in der Lösung CO_2 nachgewiesen werden (durch Austreiben des Gases mit N_2 und Einleiten in Barytwasser).

Die Bildung von Benzophenon und CO_2 läßt sich durch eine [2+2]-Cycloaddi-



tion von Singulett-Sauerstoff an die allenische Doppelbindung erklären. Nach Spaltung des primär gebildeten Dioxetans zu Benzophenon und Diphenylketen, sollte letzteres in Gegenwart von Sauerstoff wenigstens teilweise zu Benzophenon und CO_2 oxidiert werden, wie bereits in Abschnitt IV.1.4.3. diskutiert.

Die Anfangsgeschwindigkeit der O_2 -Aufnahme ist mit 2.5-Dimethylfuran (2.5 -DMF) unter denselben Bedingungen um einen Faktor von 296 schneller. Unter der Annahme, daß die Quantenausbeute der $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung von 2.5-DMF den Wert 1 erreicht (Lit. 128) und daß 50 mindestens 2 Moleküle O_2 aufnimmt, resultiert für die Quantenausbeute der $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung von 50 ein Wert von maximal ca. $2 \cdot 10^{-3}$ bei einer Akzeptoranfangskonzentration von 0,025 M.

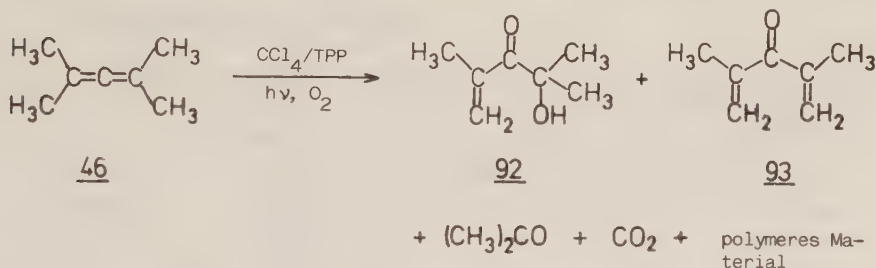
Überraschenderweise kommt es bei Belichtung von 50 in Aceton oder MeCN in Gegenwart von O_2 und RB zu keiner Umsetzung. Nach 17stündiger Belichtung, während deren eine geringfügige O_2 -Aufnahme stattfand, war der Sensibilisator stark ausgebleicht. Mit der Methode der ^1H -NMR-Spektroskopie ließen sich im Reaktionsgemisch nach Abziehen des Lösungsmittels nur Ausgangsmaterial aber keine Reaktionsprodukte ausfindig machen.

Methyltriphenylallen 51 läßt sich sowohl beim Belichten in CCl_4 mit TPP als Sensibilisator als auch in MeCN oder Aceton mit RB als Sensibilisator in Gegenwart von O_2 photooxygenieren. Der O_2 -Verbrauch beläuft sich wiederum auf mehr als 2 Äquivalente. Verglichen mit der $^1\text{O}_2$ -Reaktion von 2.5 -DMF ist die O_2 -Aufnahme ebenfalls sehr langsam, mit einer Quantenausbeute von maximal $8 \cdot 10^{-3}$ bei einer Akzeptorkonzentration von 0,025 M. Diesen Wert erhält man über die Anfangsgeschwindigkeiten des O_2 -Verbrauchs von 2.5-DMF, $v_o = 6,60$ ml/Min (Quantenausbeute = 1), und 51, $v_o = 0,11$ ml/Min, unter Berücksichtigung, daß 51 wenigstens 2 Mol Sauerstoff aufnimmt.

Das ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt ist sehr komplex. Neben wenig Ausgangsmaterial lassen sich Benzophenon, Acetophenon sowie geringere Mengen von mehreren, bislang nicht identifizierten Komponenten und offensichtlich auch polymeres Material ausmachen. Auf eine nähere Untersuchung dieses Produktgemisches wurde verzichtet.

IV.2.2. Tetramethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor[§]

Bei der Belichtung von Tetramethylallen 46 in CCl_4 (0,05 M) in Gegenwart von Sauerstoff und TPP nahm die Lösung über einen Zeitraum von 8 Stunden 1,3 Mol O_2 pro Mol 46 auf. Unmittelbar nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme wurde direkt von der Belichtungslösung ein ^1H -NMR-Spektrum aufgezeichnet (Abb. 15). Neben weniger als 1 % Ausgangsmaterial lassen sich als einzige Produkte Aceton, 2,4-Dimethyl-4-hydroxy-1-penten-3-on 92 und 2,4-Dimethyl-1,4-pentadien-3-on 93 im Verhältnis 35 : 20 : 45 und zusätzlich noch etwas polymeres Material ausfindig machen. In der Belichtungslösung konnte CO_2 nachgewiesen werden.



Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion lagen Hinweise auf auch nur Spuren von 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien 49 oder dem Endoperoxid 48 im ^1H -NMR-Spektrum der Belichtungslösung vor (vgl. S. 80).

Sämtliche Produkte wurden nach einer Photooxygenierung im präparativen Maßstab isoliert und identifiziert. Die Abtrennung und der Nachweis

[§] Siehe dazu die Mitteilung K. Gollnick, A. Schnatterer, Lit. 129.

des Kohlendioxids gelang auf die beschriebene Weise: Nach beendeter Sauerstoffaufnahme wurde die Belichtungsapparatur mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen, die jeweils eine gesättigte wäßrige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung enthielten, verbunden. Daraufhin wurde solange N_2 durch die Belichtungslösung geblasen, bis sich kein weiteres BaCO_3 mehr abschied. Aus dem Niederschlag konnte nach dem Trocknen und Wiegen die Ausbeute an CO_2 zu 7 % bestimmt werden, unter der Annahme, daß ein Molekül 46 ein Molekül CO_2 liefert.

Die Trennung der flüssigen Komponenten erfolgte destillativ nach Versetzen der Belichtungslösung mit etwas Hydrochinon als Radikalfänger zur Vermeidung nachträglicher Polymerisationen. Durch sehr langsame Destillation an der Drehbandkolonne konnte das Aceton in der ersten Fraktion des Destillats angereichert werden. Es wurde anschließend als 2.4-Dinitrophenylhydrazon sowie an Hand der spektroskopischen Daten identifiziert. Nach raschem Abdestillieren des Lösungsmittels unterwarf man den verbliebenen Rückstand einer Vakuumdestillation über eine kurze Vigreuxkolonne.

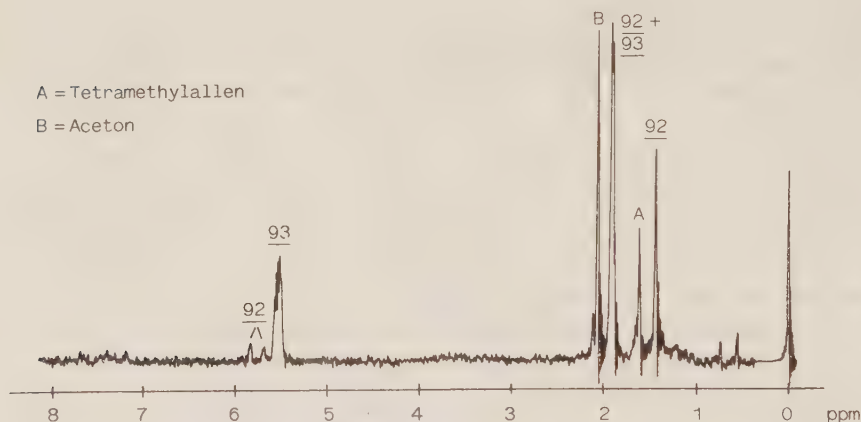


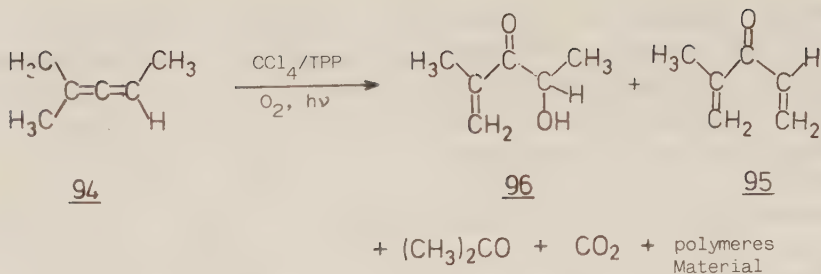
Abb. 15: Photooxygenierung von Tetramethylallen in CCl_4/TPP ; ^1H -NMR Spektrum der Belichtungslösung.

Das Produkt 93, Sdp. 73 - 74°C/110 Torr, ließ sich auf diese Weise von 92, Sdp. 58 - 60°C/11 Torr, abtrennen. 93 ist sehr flüchtig und destilliert teilweise schon gemeinsam mit dem Lösungsmittel ab. Eine eindeutige Identifizierung gelang durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit den nach Literatur 48 (92) und 130 (93) synthetisierten Proben.

Durch Vergleich der Anfangsgeschwindigkeit der O_2 -Aufnahme mit der von der Photooxygenierung von 2.5-DMF unter den gleichen Bedingungen, wurde die Quantenausbeute der TPP ($8 \cdot 10^{-4}$ M)-sensibilisierten Photooxygenierung von Tetramethylallen in CCl_4 abgeschätzt. Bei einer Akzeptor-anfangskonzentration von jeweils $5 \cdot 10^{-2}$ M betragen die Anfangsgeschwindigkeiten der O_2 -Aufnahme $v_0 = 5,89$ ml/Min. für 2.5-DMF und $v_0 = 0,077$ ml/Min. für Tetramethylallen. Setzt man die Quantenausbeute für die Photooxygenierung von 2.5-DMF mit 1 an und berücksichtigt die Aufnahme von 1,3 Mol O_2 durch Tetramethylallen, so ist die Quantenausbeute der Abnahme des Tetramethylallens durch $0,077/1,3 \cdot 5,89 \approx 1 \cdot 10^{-2}$ gegeben.

IV.2.3. Trimethylallen als 1O_2 -Akzeptor

Die Photooxygenierung von Trimethylallen 94 in CCl_4 mit TPP als Sensibilisator läuft langsamer ab als die von Tetramethylallen unter den gleichen Bedingungen. Die Umsetzung war nach 13 Stunden, während denen die Lösung 1,40 Mol Sauerstoff aufnahm, vollständig (>98%). Wiederum wurde direkt von der Belichtungslösung ein 1H -NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 16). Das Produktgemisch setzt sich zusammen aus den Hauptkomponenten Aceton, 2-Methyl-1.4-pentadien-3-on 95 und 2-Methyl-4-hydroxy-1-penten-3-on 96 im Verhältnis 2 : 3 : 4. Nebenbei ließen sich noch CO_2 , geringere Mengen polymeres Material und Spuren von Acetaldehyd (<4%) nachweisen. Das entstandene CO_2 wurde in der unter 2.2. beschriebenen Weise als Bariumcarbonat gefällt und ausgewogen: Ausbeute 6 %.



Bei der Isolierung der Produkte gingen wir wie in Abschnitt 2.2. vor. Für die Bildung von Acetaldehyd sprechen nur spektroskopische Hinweise. Er konnte nicht vom Rohprodukt abgetrennt werden. Das Produkt 95 ist noch flüchtiger als die Verbindung 93, weswegen Verluste beim Abziehen des Lösungsmittels unvermeidlich sind. Das sehr charakteristische ^1H -NMR-Spektrum von 95, an Hand dessen 95 identifiziert werden konnte, ist literaturbekannt und dort ausführlich diskutiert (Lit. 131, siehe exp. Teil). Die Struktur von 96 wird überzeugend gestützt von dem klar gegliederten ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 17) und dem ^{13}C -NMR-Spektrum (exp. Teil).

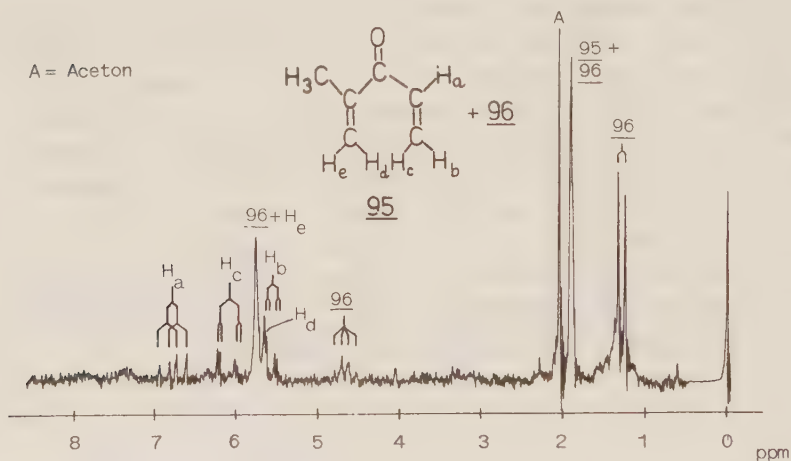


Abb. 16: Photooxygenierung von Trimethylallen in CCl_4/TPP ; ^1H -NMR-Spektrum der Belichtungslösung.

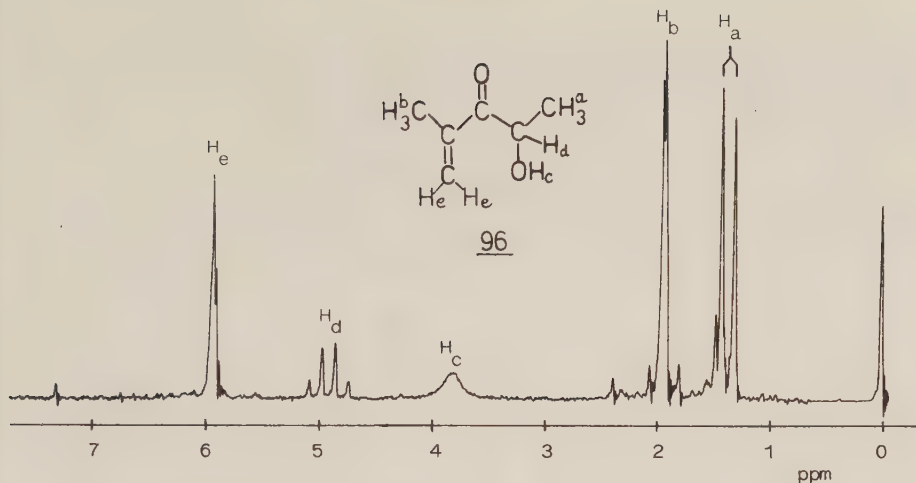


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum von 96 in CDCl_3

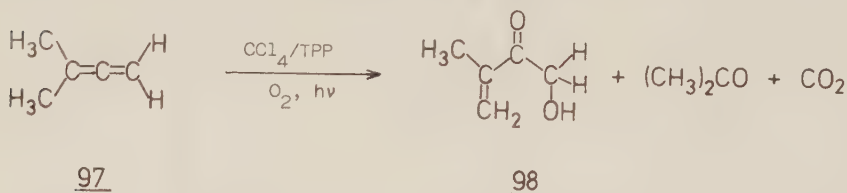
Außer dem Signal bei 203,75 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum sprechen für eine Carbonylgruppe in 96 die IR-Banden bei 1718 und 1680 cm^{-1} .

Die Quantenausbeute der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung von Trimethylallen in CCl_4 wurde wieder relativ zu 2.5-DMF bestimmt (siehe 2.2.): bei einer Akzeptor-Anfangskonzentration von 0,05 M ist die Anfangsgeschwindigkeit der O_2 -Aufnahme $v_o(2.5\text{-DMF}) = 7,16 \text{ ml/Min}$, $v_o(\underline{94}) = 0,057 \text{ ml/Min}$. Da bei der TPP sensibilisierten Photooxygenierung von 94 1,40 Mol O_2 aufgenommen werden, berechnet sich die Quantenausbeute für die Abnahme des Allens zu $0,0557/1,40 \cdot 7,16 = 6 \cdot 10^{-3}$.

IV.2.4. 1.1-Dimethylallen als $^1\text{O}_2$ -Akzeptor

Zu einer Umsetzung 95 % bei der Photooxygenierung einer Lösung von 1.1-Dimethylallen 97 in CCl_4 (0,05 M) mit TPP als Sensibilisator war eine ca. 20-stündige Belichtung erforderlich (Sauerstoffverbrauch: 1,35 Äquivalente). Das ^1H -NMR-Spektrum, das wiederum unmittelbar von der Belichtungslösung aufgezeichnet wurde, ist diesmal sehr einfach (Abb. 18). Es setzt sich zusammen aus den Signalen der Produkte Aceton

und 2-Methyl-4-hydroxy-1-buten-3-on 98 im Verhältnis 1 : 3. Zusätzlich beobachtet man Andeutungen polymeren Materials. CO_2 -Entwicklung während der Photooxygenierung konnte ebenfalls nachgewiesen werden.



Die Trennung des Produktgemisches geschah wie in den beiden vorhergehenden Allenen. Ebenso wie dort gelang der Nachweis des Acetons. Das ^1H -NMR-Spektrum von 98 in Abb. 18 (im Rohprodukt zusammen mit Aceton) steht in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur (weitere Daten im exp. Teil).

Die Quantenausbeute der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung von 1.1-Dimethylallen (Anfangskonzentration 0,05 M) wurde zu $3 \cdot 10^{-3}$ abgeschätzt mit den Daten: v_{O} (2.5-DMF) = 6,44 ml/Min., v_{O} (97) = 0,026 ml/Min. und einem O_2 -Verbrauch von 1,35 Mol durch 1.1-Dimethylallen (Vorgehen siehe Abschnitt 2.2.).

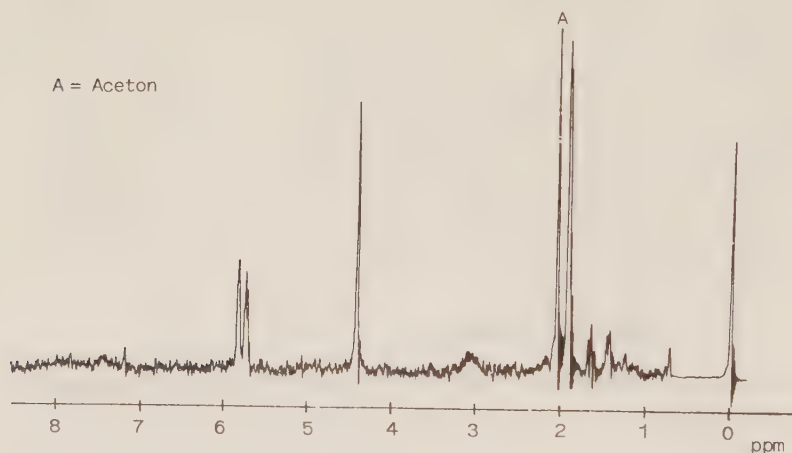
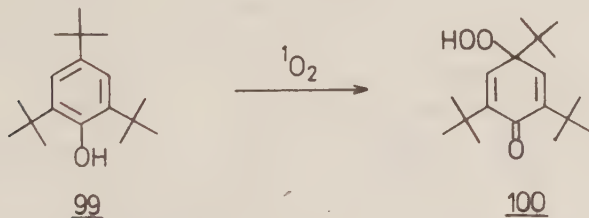


Abb. 18: Photooxygenierung von 1.1-Dimethylallen in CCl_4/TPP ; ^1H -NMR-Spektrum der Belichtungslösung.

IV.2.5. Mechanismus der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung von Allenen

TPP ist ein sehr effektiver Sensibilisator für die Bildung von Singulett-Sauerstoff. Da mit TPP, zudem in CCl_4 als Lösungsmittel, ein Elektronen-Transfer ausgeschlossen werden kann, - in CCl_4 wird selbst mit DCA, einem typischen Sensibilisator für einen solchen Prozeß, kein Elektronen-Transfer beobachtet - werden die Produkte bei der TPP sensibilisierten Photooxygenierung der Allene vermutlich über eine Singulett-Sauerstoff Reaktion gebildet.

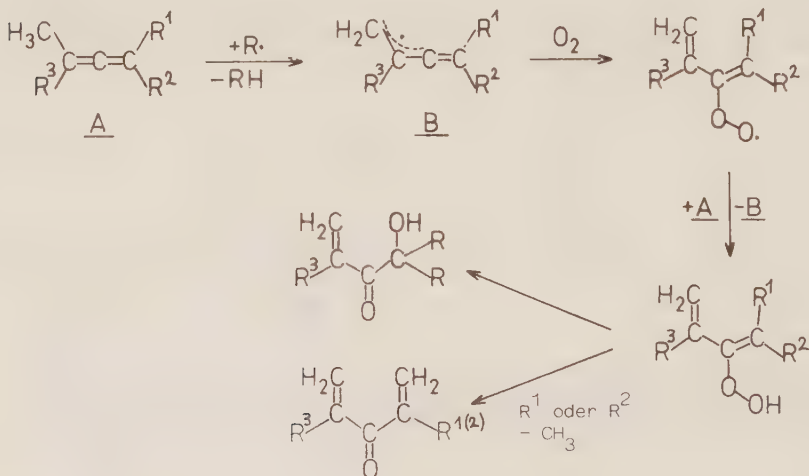
Um zwischen einer Autoxidationsreaktion über freie Radikale und der Singulett-Sauerstoff Reaktion unterscheiden zu können, wurde Tetramethylallen 46 in CCl_4 /TPP einmal in Gegenwart von Dabco (2.2.2-Diazabicyclooctan), einem Singulett-Sauerstoff Löscher (Lit. 132) und einmal in Gegenwart von 2.4.6-Tri-*t*-butylphenol 99, einem Radikalfänger, photooxygeniert. Zusatz von 0,05 M Dabco verringert die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme um den Faktor 16, wodurch die Quantenausbeute auf einen Wert um $\text{ca. } 6 \cdot 10^{-4}$ sinkt. Demgegenüber beschleunigt die Anwesenheit von 0,05 M Tri-*t*-butylphenol die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme bei der Photooxygenierung einer 0,1 M Lösung von Tetramethylallen. Der gesamte O_2 -Verbrauch erhöht sich von ursprünglich 0,13 M (ohne 99) auf 0,18 M (mit 99); 99 hat demnach mit einem Molekül O_2 reagiert. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt entnimmt man die Bildung von 2.4.6-Tri-*t*-butyl-4-hydroperoxy-2.5-cyclohexadienon 100 aus dem Phenol 99, neben den Produkten Aceton, 92 und 93 aus Tetramethylallen. Das Verhältnis von Aceton : 92 : 93 veränderte sich leichtfügig zu 21 : 23 : 56.



Entsprechende Resultate bringen auch die Photooxygenierungen von Trimethylallen und 1,1-Dimethylallen (jeweils 0,1 M) in CCl_4 /TPP in Gegenwart von Tri-*t*-butylphenol (0,05 M) als Radikalfänger. Die Produkt-

verteilungen weichen auch hier etwas gegenüber den Belichtungen ohne Radikalfänger ab, und zwar auf Kosten des Acetons zu Verhältnissen Aceton : 95 : 96 = 2 : 4 : 5 und Aceton : 98 = 1 : 6. Gleichzeitig werden wesentlich längere Belichtungszeiten in Anwesenheit der Radikalfänger erforderlich, um vergleichbare Umsätze zu erreichen. Dies beruht nicht zuletzt auf der $^1\text{O}_2$ -Löschung durch Tri-*t*-butylphenol, die nicht nur chemischer, sondern auch physikalischer Natur ist (Lit. 133). In Gegenwart von 0,05 M Tri-*t*-butylphenol benötigt man zu 85 - 90 %igem Umsatz des Allens (Anfangskonzentration 0,1 M) 15 h mit Tetramethylallen und 22 h mit Trimethylallen. 1,1-Dimethylallen ist unter diesen Bedingungen nach 23 h erst zu 55 % umgesetzt.

Die Lösversuche mit Dabco ebenso wie die Belichtungen im Beisein von Radikalfängern weisen auf einen Singulett-Sauerstoff-Mechanismus für die Bildung der Produkte bei der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung der Allene in CCl_4 hin. Dennoch lassen die etwas unterschiedlichen Produktverteilungen bei den Photooxygenierungen mit und ohne Tri-*t*-butylphenol eine geringe Autoxidation vermuten, wenngleich nicht einsichtig ist, warum gerade die Bildung des Acetons in Anwesenheit des Radikalfängers gehemmt wird. Unvoreingenommen würde man genau das Gegenteil erwarten, nämlich die Unterdrückung der "En"-Produkte (siehe hierzu Text weiter unten), deren Bildung über eine Autoxidationsreaktion man sich folgendermaßen vorstellen könnte:



Das Hydroperoxydienen 100, welches als das Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierungsprodukt des Tri-t-butylphenols angesprochen werden kann, wird ebenfalls durch TPP-sensibilisierte Photooxygenierung desselben in Abwesenheit der Allene erhalten. Über die Reaktion von Tri-t-butylphenol mit $^1\text{O}_2$ wurde bereits von Foote und Thomas berichtet (Lit. 133). Ihre Daten zu 100 stimmen mit meinen überein. Foote und Thomas scheiterten jedoch bei dem Versuch, 100 in Substanz zu isolieren. Unter unseren Belichtungsbedingungen ist 100 in Lösung ausreichend stabil.

Die Produktbildung bei der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung der Allene läßt sich dadurch erklären, daß eine [2+2]-Cycloaddition mit einer En-Reaktion konkurriert (Schema 12). Die Primärprodukte der [2+2]-Cycloaddition sind die Dioxetane 101 und 102, die der En-Reaktion die Vinylhydroperoxide 105 und 106. Der Zerfall der Dioxetane liefert neben einem Molekül Keton die Ketene 103 bzw. 104. Letztere sollten, abgesehen von der Oligomerisierung, unter den Belichtungsbedingungen mit $^3\text{O}_2$ und/oder $^1\text{O}_2$ zu im wesentlichen CO_2 und Keton oxygeniert werden, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Autoxidation (Lit. 134) und der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung (Lit. 135, 136) der Ketene.

Die Verbindungen 107 - 109 gehen nach unserem Vorschlag aus den Vinylhydroperoxiden 105 und 106 durch Umlagerung (108 und 109) oder durch Abspaltung von Wasser (107) hervor. 107 ist nicht das Ergebnis einer nachträglichen Wasserabspaltung von 108 bzw. 109, da diese unter den Belichtungsbedingungen diesbezüglich stabil sind.

Vinylhydroperoxide konnten bislang weder isoliert werden, noch liegen spektroskopische Hinweise für ihre Existenz vor. Sie werden jedoch wiederholt als Zwischenstufen in Ozonolyse-Reaktionen postuliert, bei denen sie zu α -Hydroperoxyketonen umlagern (Lit. 105 und 137).

Im Gegensatz zum symmetrisch substituierten Tetramethylallen 46 sind mit Trimethylallen 94 zwei Vinylhydroperoxide als En-Produkte denkbar, nämlich 105 ($\text{R}^1=\text{H}$) und 106 ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$). Gefunden werden aber nur 95 (= 107, $\text{R}^1=\text{H}$) und 96 (= 109, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$), die sich vom Vinylhydroperoxid 106 ableiten. Das Fehlen von 108 verweist auf eine regiospezifische Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit der höher substituierten Doppelbindung von 94 unter Bildung des Vinylhydroperoxids 106.

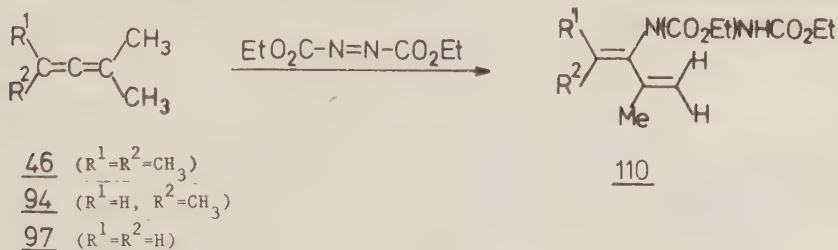
Zwei Produkte, nämlich die Dioxetane 101 und 102 ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$) läßt auch die [2+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Trimethylallen 94 erwarten. Als deren Folgeprodukte sind Aceton und Acetaldehyd anzusehen.

Acetaldehyd tritt jedoch nur in Spuren neben größeren Mengen Aceton auf.

Gehen wir davon aus, daß nur das Dioxetan 101 ($R^1=H$, $R^2=CH_3$) gebildet wird, welches zu Aceton (2/7 oder maximal 28 % Anteil am Produktgemisch; siehe Abschnitt 2.3.) und Methylketen 103 ($R^1=H$, $R^2=CH_3$) zerfällt, so sollte letzteres wenigstens zu 20 - 25 % zu Acetaldehyd und CO_2 oxygeniert werden, um schließlich ca. 6 % CO_2 (bezogen auf den Gesamtumsatz) zu ergeben. Wäre dagegen das Dioxetan 102 das ausschließliche Primärprodukt der [2+2]-Cycloaddition, so müßte Acetaldehyd in gleicher Menge wie Aceton gebildet werden. Das Fehlen von Acetaldehyd beruht unter Umständen auf seiner relativ leichten Autoxidierbarkeit. Das Ergebnis der Produktanalyse ist jedoch eher damit vereinbar, daß das Dioxetan 101 ganz überwiegend gebildet wird. Diese Selektivität bei der En-Reaktion und [2+2]-Cycloaddition zugunsten der höher alkylsubstituierten Doppelbindung ist vereinbar mit dem elektrophilen Charakter des Singulett-Sauerstoffs.

Die En-Reaktion und [2+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff mit Allenen ist ein Spezialfall der allgemeinen Reaktion von Allenen mit elektronenarmen Enophilen. Ausführlich untersucht sind bereits die Reaktionen von Tetramethylallen, 1.1-Dimethylallen (Lit. 138, 139) und Trimethylallen (Lit. 140) mit Phenyltriazolindion, Diethylazodiformiat, Acetylendicarbonsäuredimethylester u.a. als Enophile. Als Reaktionsprodukte treten auch hier En-Produkte und [2+2]-Cycloaddukte auf. Zusätzlich wird mit einigen Enophilen ein H-Shift unter Ausbildung des konjugierten Diens beobachtet, welches dann in einer Diels-Alder-Reaktion weiterreagiert. Ein Beispiel für alle drei Reaktionsmöglichkeiten repräsentiert die Reaktion mit elektronenarmen Alkinen (Lit. 141).

Aufschlußreich ist die Reaktion von Diethylazodiformiat mit Tetra-, Tri- und 1.1-Dimethylallen, bei der ausschließlich die Bildung der En-Produkte 110 berichtet wurde (Lit. 138, 140).

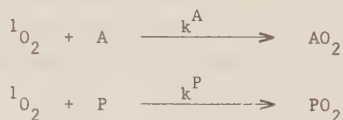


Mit Trimethylallen 94 läuft danach die En-Reaktion genauso regiospezifisch ab wie mit Singulett-Sauerstoff, d. h. es tritt nur die höher substituierte Doppelbindung in Reaktion. In Konkurrenzexperimenten erweist sich Tetramethylallen 46 als 8 mal reaktiver als 1.1-Dimethylallen 97 (Lit. 138). Die Reaktivität von Trimethylallen liegt zwischen Tetra- und 1.1-Dimethylallen (Lit. 140).

IV.2.6. Relative Reaktivität alkylsubstituierter Allene gegenüber Singulett-Sauerstoff

Zur Vermeidung der Autoxidation bei der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung der methylsubstituierten Allene in CCl_4 bedienten wir uns des Tri-t-butylphenols 99 als Radikalfänger. Tri-t-butylphenol reagiert unter diesen Bedingungen ebenfalls mit Singulett-Sauerstoff und zwar zum Hydroperoxycyclohexadienon 100. Da die Geschwindigkeiten der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Tri-t-butylphenol und den Allenen Tetra-, Tri- und 1.1-Dimethylallen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen, konnte die Reaktivität der einzelnen Allene gegenüber Singulett-Sauerstoff relativ zu Tri-t-butylphenol bestimmt werden.

Zwei Akzeptoren, ein Allen A und Tri-t-butylphenol P, konkurrieren im produktbildenden Schritt um das Reagens $^1\text{O}_2$.



k^{A} und k^{P} sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die bimolekulare Reaktion. Das Verhältnis aus der Abnahme der Akzeptor-Ausgangskonzentration ist dann gegeben durch Gl.51:

$$\frac{-d[\text{A}]}{-d[\text{P}]} = \frac{k^{\text{A}} [\text{A}]}{k^{\text{P}} [\text{P}]} \quad (51)$$

Nach der Integration erhält man für den Quotienten aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten den Ausdruck in Gl. 52:

$$\frac{k^P}{k^A} = \frac{\log ([P]_t / [P]_0)}{\log ([A]_t / [A]_0)} \quad (52)$$

mit $[P]_0$ und $[A]_0$ = Konzentrationen von P und A zum Zeitpunkt $t = 0$; $[P]_t$ und $[A]_t$ = Konzentrationen von P und A zu einem beliebigen Zeitpunkt.

Der Quotient k^A/k^P ist die Steigung der Geraden, die bei der Auftragung von $\log ([P]_t / [P]_0)$ gegen $\log ([A]_t / [A]_0)$ resultiert.

Die Messungen erfolgten durch Belichtung einer sauerstoffgesättigten Lösung von 0,10 M Allen und 0,050 M Tri-t-butylphenol in CCl_4 mit TPP als Sensibilisator. Die Bestimmung der Konzentrationsabnahme des Allens und Phenols gelang 1H -NMR-spektroskopisch durch Probenentnahme zu verschiedenen Zeitpunkten der Photooxygenierung. Als interner Standard diente 1,2-Dibromethan. Die Abbildung 19 zeigt ein Konzentration/Zeit Diagramm für die Kombination Tetramethylallen/Tri-t-butylphenol.

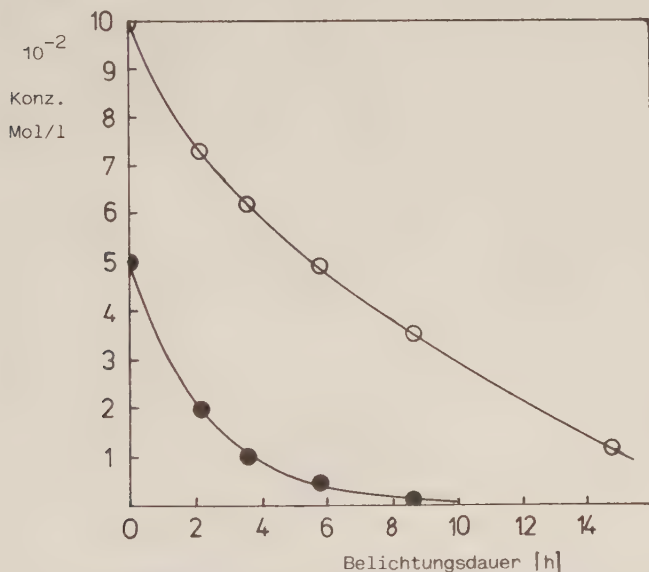


Abb. 19: Belichtung von Tetramethylallen (0,10 M) in CCl_4 in Gegenwart von Tri-t-butylphenol (0,050 M) und TPP ($8 \cdot 10^{-4}$ M). Zeitliche Abnahme der Konzentration der 1O_2 -Akzeptoren; O = Tetramethylallen, ● = Tri-t-butylphenol.

In den Abbildungen 20a-c sind die Werte für $\ln([P]_t/[P]_0)$ gegen $\ln([A]_t/[A]_0)$ aufgetragen für P = Tri-t-butylphenol und A = a) Tetramethylallen, b) 1.1-Dimethylallen und c) Trimethylallen. Da der Fehler der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Konzentrationsbestimmung bei 2 - 3 % liegt, ist die Abweichung bei kleinen Konzentrationen sehr hoch (siehe eingezeichnete Fehlergrenzen!). Die äußersten Punkte fanden deshalb bei der graphischen Auswertung keine Berücksichtigung.

Die aus den Steigungen der Geraden erhaltenen Konkurrenzkonstanten k^P/k^A sind in der Tabelle 15 zusammengefaßt. Sie sind Mittelwerte aus zwei Belichtungen.

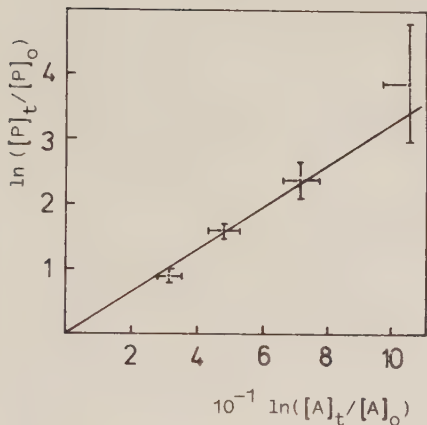
Tetramethylallen reagiert bei der TPP sensibilisierten Photooxygenierung in CCl_4 um den Faktor 3,3 langsamer als Tri-t-butylphenol, das seinerseits ein mäßiger Singulett-Sauerstoff-Akzeptor ist[§]. Die Reaktivitätsreihe innerhalb der Allene steht in Einklang mit dem elektrophilen Charakter des Singulett-Sauerstoffs. Trimethylallen wird etwa um den Faktor 2 und 1.1-Dimethylallen etwa um den Faktor 6 langsamer photooxygeniert als Tetramethylallen. Diese Abstufung stimmt überein mit der Reaktivität, die bei der En-Reaktion von methylsubstituierten Allenen mit Diethylazodiformiac berichtet wurde. Tetramethylallen reagiert mit diesem Enophil 8 mal rascher als 1.1-Dimethylallen (Lit. 138), Trimethylallen liegt in der Reaktivität dazwischen (Lit. 140).

Tab. 15: Relative Reaktivitäten von methylsubstituierten Allenen und Tri-t-butylphenol bei der TPP-sensibilisierten Photooxygenierung in CCl_4

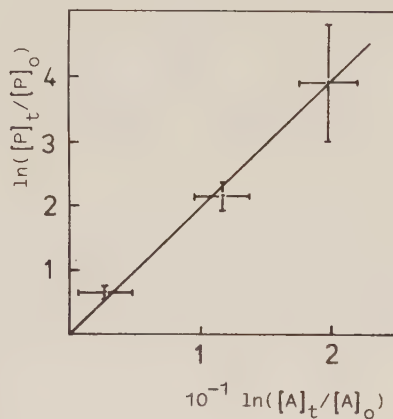
P	A	k^P/k^A
Tri-t-butylphenol	Tetramethylallen	$3,3 \pm 0,3$
"	Trimethylallen	$7,3 \pm 0,7$
"	1.1-Dimethylallen	$19,7 \pm 1,5$

§ Thomas und Foote publizierten kinetische Daten zur Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit 2.4.6-Tri-t-butylphenol in CH_3OH (Sensibilisator RB): $\beta = k_d/(k_r + k_a) = 0,034 \text{ M}$; $(k_r + k_a) = 34,1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; Die Geschwindigkeitskonstante der Produktbildung wurde unabhängig durch Konkurrenzversuche bestimmt $k_r = 6,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lit. 133).

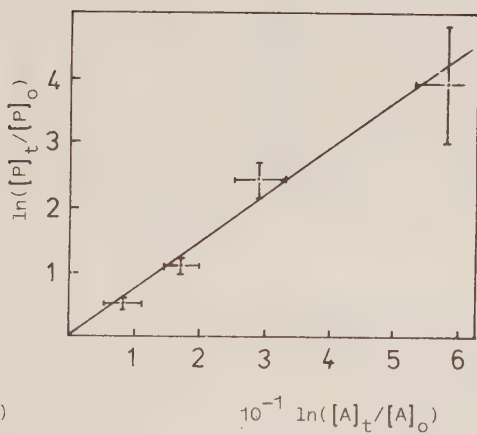
Abb. 20a - c: TPP-sensibilisierte Photooxygenierung von a) Tetramethylallen, b) 1.1-Dimethylallen und c) Trimethylallen in Gegenwart von Tri-t-butylphenol in CCl_4 . Ermittlung der Konkurrenzkonstanten k^P/k^A durch Auftragung von $\ln [P]_t/[P]_0$ gegen $\ln ([A]_t/[A]_0)$.



a)



b)



c)

IV.2.7. Abschließende Betrachtung

Alkyl- und phenylsubstituierte Allene sind schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren. Die Abstufung in der Reaktivität reicht vom mäßig reaktiven Tetramethylallen über Trimethylallen zum beinahe inerten Tetraphenylallen. Die auftretenden Produkte leiten sich von der En-Reaktion und der [2+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an eine der allenischen Doppelbindungen ab. Beide Reaktionstypen sind von der $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung der Alkene bekannt.

Bei der DCA - sensibilisierten Photooxygenierung der phenyl- und alkylsubstituierten Allene in polaren Lösungsmitteln gilt eine andere, gegenüber der $^1\text{O}_2$ -Reaktion fast umgekehrte Reaktivitätsfolge. Dies ist der Ausdruck eines neuen, als Elektronen-Transfer-Photooxygenierung identifizierten Mechanismus. Ein entscheidendes Kriterium für den Ablauf dieses Elektronen-Transfer-Mechanismus ist die Oxidierbarkeit des Elektronendonators, die sich im Oxidationspotential manifestiert. Nach der Ausarbeitung in Kapitel II darf dieses mit $^1\text{DCA}^*$ als Akzeptor nicht höher als ca. 2 V sein. Tetraphenylallen wie Methyltriphenylallen mit Oxidationspotentialen von je 1,63 V werden mit DCA als Sensibilisator in polaren Lösungsmitteln rasch mit einer Quantenausbeute um 0,6 photooxygeniert.

Auf die DCA - sensibilisierte Elektronen-Transfer-Photooxygenierung der methylsubstituierten Allene wurde in dieser Arbeit bisher nicht eingegangen. Sie ist aber eine Notiz wert. Trimethylallen ebenso wie 1.1-Dimethylallen sind praktisch unreaktiv unter den Bedingungen der DCA - sensibilisierten Elektronen-Transfer-Photooxygenierung. Eine geringe O_2 -Aufnahme (5 Mol-%) über einen Zeitraum von 8 Stunden läßt sich auf die begleitende Singulett-Sauerstoff- Reaktion zurückführen[§]. Tetramethylallen wird demgegenüber beim Belichten mit DCA als Sensibilisator in MeCN oder Aceton recht rasch photooxygeniert. Das ^1H -NMR-Spektrum vom Rohprodukt deutet außer auf die Produkte, die bereits bei der $^1\text{O}_2$ -Photooxygenierung auftraten, Aceton, 92 und 93, noch auf zwei bis drei

[§] Sowohl beim Belichten von Trimethylallen als auch von 1.1-Dimethylallen in MeCN mit DCA als Sensibilisator beobachtet man ein sehr rasches Abreagieren des DCA, welches wiederholt neu zur Belichtungslösung gegeben werden mußte.

weitere, bislang nicht identifizierte Komponenten hin. Die leichte Flüchtigkeit des Tetramethylallens und seiner Photooxygenierungsprodukte erschwert die Aufarbeitung erheblich. Die Geschwindigkeit der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung des Tetramethylallens läßt sich nicht über die begleitende $^1\text{O}_2$ -Reaktion erklären, da letztere nur mit einer geringen Quantenausbeute abläuft ($1 \cdot 10^{-2}$ in CCl_4 mit TPP als Sensibilisator). Nicht ausgeschlossen werden kann dagegen die Beteiligung der Autoxidation. Von den Oxidationspotentialen her gesehen ist mit Trimethylallen ($E^{\text{Ox}} = 2,19 \text{ V}$, vs.SCE) und 1.1-Dimethylallen ($E^{\text{Ox}} = 2,41 \text{ V}$, vs SCE) die DCA sensibilisierte Photooxygenierung nicht, mit Tetramethylallen ($E^{\text{Ox}} = 1,95 \text{ V}$, vs. SCE) dagegen sehr wohl über einen Elektronen-Transfer - Mechanismus möglich.

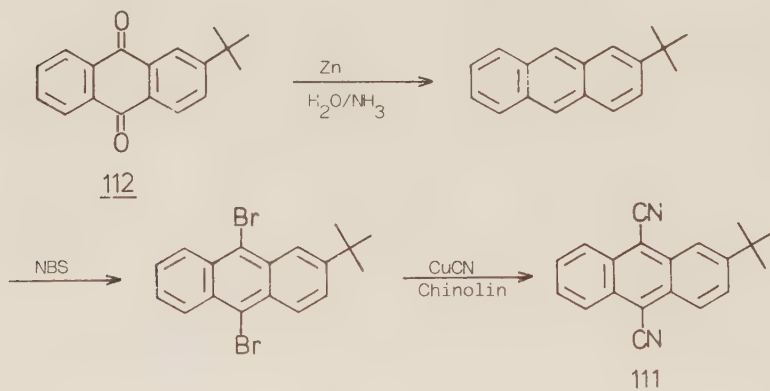
Im Vergleich mit den Alkenen ist die Elektronen-Transfer-Reaktion mit Allenen, was die Anwendung anbetrifft, eingegrenzter, da Vertreter der Allene in nicht so großer Vielfalt leicht verfügbar sind. Dafür stellen die Allene aber ein besonders interessantes System dar, da die im Zuge des Elektronen-Transfer gebildeten Radikationen sich durch hohe Reaktivität auszeichnen. Diese Reaktivität ist eine Konsequenz der nur begrenzten Stabilisierungsmöglichkeit der Allen-Radikalkationen, wie das Aufzeichnen mesomerer Grenzformeln verdeutlicht. Am zentralen C-Atom verbleibt eine reaktive Stelle, die entweder als Vinylkation oder Vinylradikal angesprochen werden kann. Addition von Nukleophilen bei der DCA - sensibilisierten Elektronen-Transfer-Reaktion der Allene ist denn auch ein rascher und quantitativer Prozeß. Dagegen addieren sich Nukleophile nicht ohne weiteres an gut stabilisierte Olefin-Radikalkationen (Lit. 33). Die Reaktion von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen mit Pyridin-N-oxid bei der Belichtung in MeCN in Gegenwart von DCA verdeutlicht die Reaktivität der beteiligten Radikalkationen. Die α, α' -Dimethylstilbene und 1.1-Diphenylethylen, obwohl unter denselben Belichtungsbedingungen einem Elektronen-Transfer zugänglich, reagieren nicht mit Pyridin-N-oxid.

Als Folge der hohen Reaktivität von Allenradikalkationen sollten ebenso wie mit 1-Aryl- und 1.1-Diarylethylenen (siehe Kapitel II u.Lit. 33) und mit Phenylacetylen (Lit. 142) auch Dimerisierungsreaktionen über die Radikalkationen möglich sein. Bei tetrasubstituierten Allenen ist dies vermutlich aus sterischen Gründen behindert, jedoch sind entsprechende Reaktionen bei geringerem Substitutionsgrad unter Umständen möglich.

V. Cyanaromaten als Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren

V.1. T-Butyl-Dicyananthracen und Dicyanperylen als weitere Beispiele

Dicyanaromaten werden wegen ihrer guten Elektronen-Akzeptoreigenschaften und ihrer ausreichenden Photostabilität erfolgreich als Sensibilisatoren zur photochemischen Erzeugung von Radikationen eingesetzt (Lit. 33, 9). Der wichtigste Vertreter davon ist das 9.10-Dicyananthracen (DCA), das bei der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung fast ausschließlich zur Anwendung kommt. Ein Nachteil des DCA ist seine sehr begrenzte Löslichkeit von maximal $2 - 3 \cdot 10^{-4}$ M in allen gängigen Lösungsmitteln. Um einen Sensibilisator mit besseren Lösungseigenschaften zur Verfügung zu haben, synthetisierten wir deshalb 2-t-Butyl-9.10-dicyananthracen 111. Die Synthese geht aus von dem wohlfeilen 2-t-Butyl-9.10-anthrachinon 112, das mit Zink in wäßrigem Ammoniak analog nach Lit. 143 zu 2-t-Butylanthracen reduziert wird. Nach der Bromierung mit N-Bromsuccinimid[§] zum 2-t-Butyl-9.10-dibromanthracen setzt man dieses durch Erhitzen in einer Lösung mit CuCN in Chinolin zum 2-t-Butyl-9.10-dicyananthracen 111 analog Lit. 144 um.



§ Bei der Bromierung mit elementarem Brom erhält man höher bromierte Produkte als Verunreinigung, die sich auf dieser Stufe nicht abtrennen lassen.

t-Bu-DCA 111 löst sich praktisch in allen Lösungsmitteln in Konzentrationen über $1 \cdot 10^{-3}$ M. In Abb. 21 ist das Absorptions- und Emissionsspektrum von t-Bu-DCA abgebildet. Der 0-0-Übergang läßt sich bei 429 nm festlegen. Diese Wellenlänge entspricht einer Energie von 2,89 eV. Alle Belichtungen mit t-Bu-DCA als Sensibilisator bringen nach den bisherigen Ergebnissen - diese umfassen die Elektronen-Transfer-Reaktionen von 1.1-Diarylethylenen, von Dimethylstilbenen und von Phenylallenen - dieselben Resultate wie mit DCA als Sensibilisator. Durch die höheren Konzentrationen von t-Bu-DCA ($1-2 \cdot 10^{-3}$ M) erreicht man eine Reaktionsbeschleunigung, die in etwa nur noch die halbe Belichtungszeit erforderlich macht.

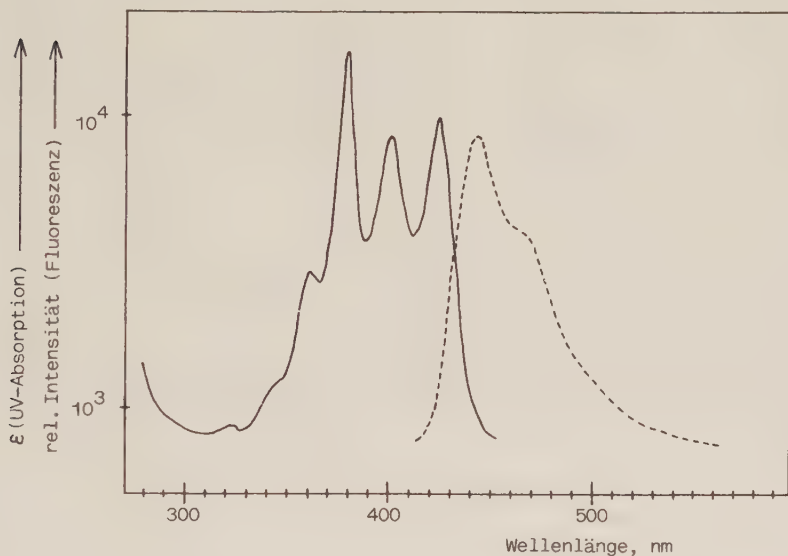
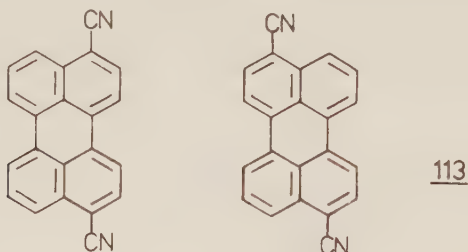


Abb. 21: Absorptionsspektrum (—) und Fluoreszenzemission (---) von t-Bu-DCA in MeCN bei RT; Anregung der Fluoreszenz bei 377 nm.

Um einen Elektronen-Transfer-Sensibilisator zur Verfügung zu haben, dessen Absorption weiter in den langwelligen Bereich reicht als dies bei DCA der Fall ist, synthetisierten wir Dicyanperylene 113. Das über die Bromierung des Perylens (Lit. 145) und anschließende Umsetzung mit CuCN in Chinolin (Lit. 146) erhaltene Präparat liegt als Gemisch aus 3.9- und 3.10- Dicyanperylene vor. Das Absorptions- und Emissionsspektrum von 113 zeigt die Abb. 22. Die Endabsorption reicht bis ca. 490 nm entsprechend der orange-roten Farbe der Lösungen. Aus dem Fluoreszenzspektrum kann der 0-0-Übergang bei 463 nm entnommen werden, der einer Energie von 2,68 eV entspricht.



Dicyanperylene kam als Sensibilisator in dieser Arbeit nicht zum Einsatz. Mit ihm lassen sich photochemische Elektronen-Transfer-Reaktionen durch Anregung mit Wellenlängen größer 450 nm realisieren. Photolysen durch direkte Anregung von Edukten oder Produkten läßt sich dann durch Einsatz geeigneter Filtergläser oder Filterlösungen unter Umständen unterdrücken.

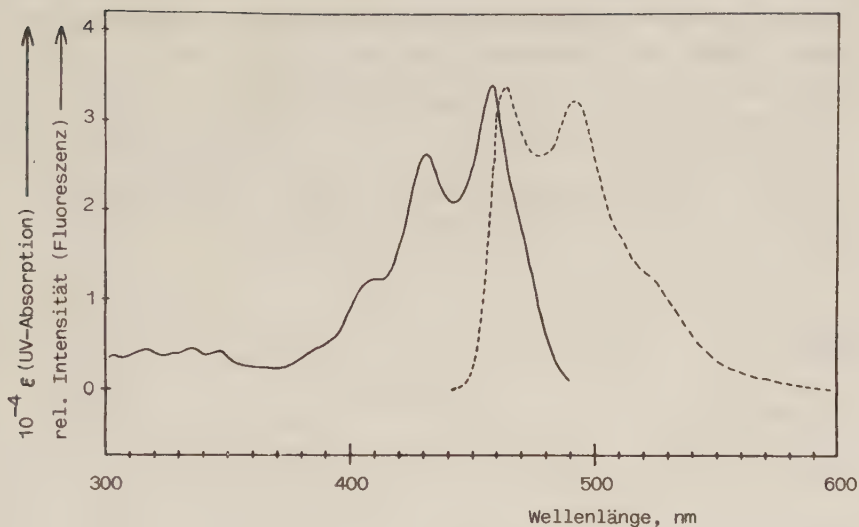


Abb. 22: Absorptionsspektrum (—) und Fluoreszenzemission (---) von Dicyanoperylen in MeCN bei RT; Anregung der Fluoreszenz bei 432 nm.

V.2. Spektroskopische und elektrochemische Daten wichtiger Vertreter

In die Gleichung zur Berechnung der Freien Energie eines Elektronen-Transfer von einem Donor auf einen angeregten Akzeptor (Gl. 4) geht der Akzeptor mit der Energie des 0-0-Übergangs und mit seinem Reduktionspotential ein. Beide Beiträge kann man zusammenfassen zum Reduktionspotential des angeregten Zustands, der ein Maß für die Oxidationskraft eines Akzeptors, in unserem Fall des Sensibilisators, ist. Vernachlässigt man in Gl. 4 den Term $e^2/\epsilon r$, so ist durch das Reduktionspotential des angeregten Zustands direkt die Höhe des Oxidationspotentials des Donors gegeben, bei dem der Elektronenübergang gerade noch exotherm wird.

In Tabelle 16 sind spektroskopische und elektrochemische Daten von zum Teil häufig verwendeten Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren zusammengefaßt. Eine ausführlichere Liste findet sich in Lit. 33.

Tab. 16: $E_{0,0}$ ($S_0 \longrightarrow S_1$), Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{Red}}$ und Reduktionspotential des angeregten Zustands E_{S1}^{Red} einiger Elektronenakzeptoren (a).

Akzeptor	Anregungsenergie		$E_{1/2}^{\text{Red(b)}}$	$E_{S1}^{\text{Red(c)}}$
	$(E_{0,0})_{S1}$, MeCN		MeCN	MeCN
	nm	eV	V	V
p-Dicyanbenzol	295	4,2 ^(d)	-1,60 ^(d)	2,60
1.4-Dicyannaphthalin	359	3,45 ^(d)	-1,28 ^(d)	2,17
9.10-Dicyananthracen	429	2,89 ^(d)	-0,89 ^(d)	2,00
2-t-Butyl-9.10-dicyan-anthracen	429	2,89	-0,96	1,93
Dicyanperylen ^(e)	463	2,68	-1,05	1,63

(a) wenn nicht anders angegeben, liegen eigene Messungen zugrunde

(b) gegen SCE; reversibel;

(c) siehe Text;

(d) Lit. 33; in Lit. 9 sind für DCA folgende Werte angegeben: $(E_{0,0})_{S1} = 2,89$ eV und $E_{1/2}^{\text{Red}} = 0,98$ V.

(e) Gemisch aus 3.9- und 3.10-Dicyanperylen.

Je kurzwelliger der 0-0-Übergang und je höher das Reduktionspotential eines Akzeptors ist, desto größer wird das Reduktionspotential des angeregten Zustands. Mit Sensibilisatoren, die Anregung bei längeren Wellenlängen ermöglichen, ist damit gleichzeitig eine Abnahme von E_{S1}^{Red} verbunden. Dicyanperylen mit einem 0-0-Übergang von der Energie 2,68 eV und einem Reduktionspotential von -1,05 V sollte einen exothermen Elektronenüber-

gang nur mit Donoren, deren Oxidationspotential unter etwa 1,6 V liegt, ermöglichen. Dies findet experimentelle Bestätigung: Mit Dicyanperylene als Sensibilisator läßt sich bei der Belichtung in MeCN wohl 1.1-Di(p-anisyl)ethylen ($E^{\text{Ox}}=1,32$ V) zum entsprechenden 1.2-Dioxan photooxygenieren, aber nicht Tetraphenyallen ($E^{\text{Ox}}=1,63$ V), das unter diesen Bedingungen inert ist.

Welchen Akzeptor man zweckmäßigerweise als Sensibilisator einsetzt, wird vom Einzelfall abhängen und häufig mit einem Kompromiß verbunden sein.

VI. Experimenteller Teil

VI.1. Allgemeines

VI.1.1. Physikalische Meßgeräte

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsblock in offenen Kapillaren bestimmt und sind unkorrigiert.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen folgende Spektrometer zur Verfügung:

¹H-NMR-Spektrometer: Varian A 60 für Messungen bei Raumtemperatur und Bruker WP 80 für Messungen bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen. Lösungsmittel: CCl₄ oder CDCl₃ mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard.

¹³C-NMR-Spektrometer: Bruker WP 80 und Varian XL 100 für Messungen bei Raum- und Tieftemperatur. Lösungsmittel: CDCl₃ oder d₆-Aceton mit TMS als internem Standard.

Chemische Verschiebungen sind jeweils in ppm auf der δ -Skala angegeben.

Die Massenspektren wurden mit einem AEI-Massenspektrometer MS 902 aufgenommen. Die wichtigsten Bruchstücke werden in ihrer Intensität in Prozent bezogen auf den intensitätsstärksten Peak charakterisiert.

Die IR-Daten stammen von den Spektrometern Leitz Modell III und Perkin-Elmer 125. Festsubstanzen wurden als Nujolsuspension oder als KBr-Pressling, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten aufgenommen. Angabe der Absorptionsbanden in cm⁻¹.

Zur Aufnahme der UV-Spektren diente das selbstregistrierende UV-Spektrometer Zeiss RPQ 20 C. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Nanometern, der molare Extinktionskoeffizient in logarithmischen Einheiten angegeben.

Molekulargewichte wurden mit dem Osmometer Mechrolab Modell 301 A in Benzol oder Aceton bestimmt, Fehler 3 %.

Zur quantitativen Bestimmung der Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierungsprodukte des Trimethylethylens und des Limonens und der Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukte der Allene kam der Gaschromatograph Varian 1445 mit einem Flammenionisationsdetektor in Einsatz. Die Bestimmung des CO- und CO₂-Anteils beim Zerfall der α, α' -Dihydroperoxyketone gelang mit dem Gaschromatographen Perkin-Elmer Modell 2000, ausgerüstet mit einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle als Detektor. Die erforderlichen Trennsäulen und Bedingungen sind in den jeweiligen Kapiteln aufgeführt.

Die Redoxpotentiale wurden durch cyclische Voltammetrie an einer Platin-Elektrode gegen eine Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) in Argon gesättigtem Acetonitril gemessen. Als Leitsalz diente Tetraethylammonium-tetrafluorborat (0,1 M); Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s. Die Probenkonzentration betrug $1 \cdot 10^{-3}$ M. Im Falle geringerer Löslichkeit wurden gesättigte Lösungen vermessen. Das Instrument wurde mit Tetrathiafulvalen und 1.3.5-Trimethoxybenzol, dessen Oxidationspotential von 1,49 V (Lit. 147) exakt reproduziert werden konnte, geeicht. Sämtliche gemessenen Substanzen geben irreversible Oxidationspeaks. Die Reduktionspeaks von 2-t-Butyl-9.10-dicyananthracen und von Dicyanperylen sind dagegen reversibel.

Zur Messung der Fluoreszenzlöschung und zur Aufnahme der Fluoreszenz- und Exciplexspektren siehe VI.2.

VI.1.2. Die Belichtungsapparaturen

VI.1.2.1. Analytische Belichtungen

Die analytischen Belichtungen wurden in einer 20 ml fassenden Belichtungszelle, die an ein System zur automatischen Registrierung des Sauerstoffverbrauchs angeschlossen ist, durchgeführt. Am zweckmäßigsten setzte man 0,5 - 1 mmol Substanz ein, entsprechend einer 0,025 - 0,05 M Lösung. Da die Anordnung die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als Funktion der Zeit liefert, ließen sich damit in einfacher Weise kinetische Aussagen machen.

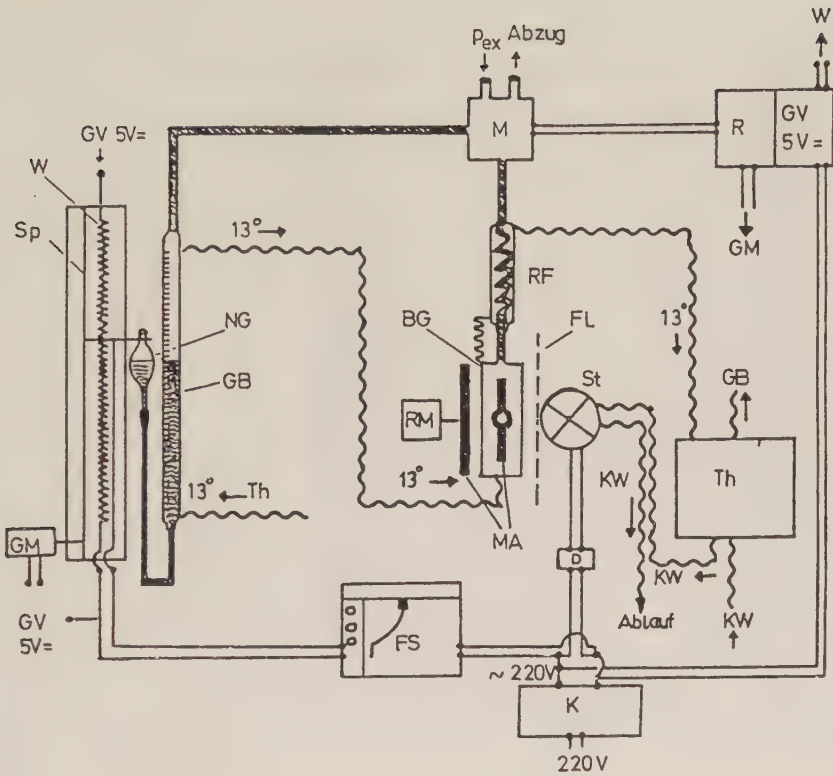
Die gesamte Anordnung, Belichtungs- und Registrierteil, ist in der Abbildung 23 im Fließschema skizziert. Die Apparatur wurde von H. Paur entwickelt und ist in seiner Dissertation (Lit. 57) ausführlich beschrieben. Hier soll das Prinzip noch einmal kurz erläutert werden.

Während der Belichtung wird in der gasdicht verschlossenen Apparatur automatisch der äußere Luftdruck eingestellt, indem der verbrauchte Sauerstoff aus der Vorratsbürette ersetzt wird. Nach dem Prinzip der handbetriebenen Gasbürette wird ein Niveaugefaß (NG), dem Gasverbrauch der Reaktion entsprechend, durch einen Spindelmechanismus (Sp) angehoben und ersetzt den bei der Oxygenierung verbrauchten Sauerstoff bei konstantem Druck. Das wassergefüllte Niveaugefaß ist über einen Gewindearm mit der Spindel, die von einem Getriebemotor (GM) gedreht wird, verbunden (Abb. 24). Anfangs- und Endpunkt der Bürette sind durch zwei verstellbare Endabschalter begrenzt. Die eingesetzte Bürette mit einem Fassungsvermögen von 25 ml stellt etwas mehr als 1 mmol Sauerstoff zur Verfügung.

An dem zur Spindel und zur Bürette parallel stehenden Widerstand (W) (ca. 6000 Windungen Konstantandraht 0,2 mm) wird über einen Kontakt-hebel, welcher am Gewindearm senkrecht angebracht ist, eine der jeweiligen Büettenfüllung proportionale Spannung abgegriffen. Diese Spannung wird auf einem nachgeschalteten Flachbettschreiber registriert. Durch Eichung erhält man den Umrechnungsfaktor von cm Schreiberpapier auf ml O_2 . Der Umrechnungsfaktor unterliegt einer geringfügigen zeitlichen Inkonzanz und sollte über längere Zeiträume hinweg überprüft werden.

Die Nachführvorrichtung wird über einen optoelektronischen Kontaktgeber gesteuert. Im Falle eines Gasverbrauchs baut sich in der geschlossenen Apparatur ein geringer Unterdruck auf, der ein Ansteigen des Flüssigkeitspegels in der Gasbürette und in dem U-Manometer (Abb. 25), das in die Gaszufuhr integriert ist, hervorruft. Dadurch wird der Kontakt der am Manometer befindlichen Lichtschranke unterbrochen. Durch ein nachgeschaltetes Relais wird der Getriebemotor eingeschaltet, der durch Nachfahren des Niveaugefaßes den Unterdruck wieder ausgleicht. Bei optimaler Einstellung der Lichtschranke betragen die zugeführten Gasvolumina 10 - 50 μ l.

In der 20 ml fassenden Belichtungszelle (Abb. 26) sorgt ein gelagerter Rührmagnet für eine rasche Durchmischung von Gas- und flüssiger Phase. Die wichtigsten Bauteile der Anordnung, also Belichtungszelle, Rückfluß-



BG: Belichtungsgefäß

D: Drossel

FL: Filterlösung

FS: Flachsreiber

GB: Gasbürette

GM: Getriebemotor

GV: Gleichstromversorgung

K: Spannungskonstanter

KW: Kühlwasser

MA: Magnete

M: Manometer

NG: Niveaugefäß

R: Relais

RF: Rückflußkühler

RM: Rührmotor

Sp: Spindel

St: Strahler

Th: Thermostat

W: Widerstand

~ Kühlwasser

▨ Gassystem

Abb. 23: Fließschema der Meßvorrichtung

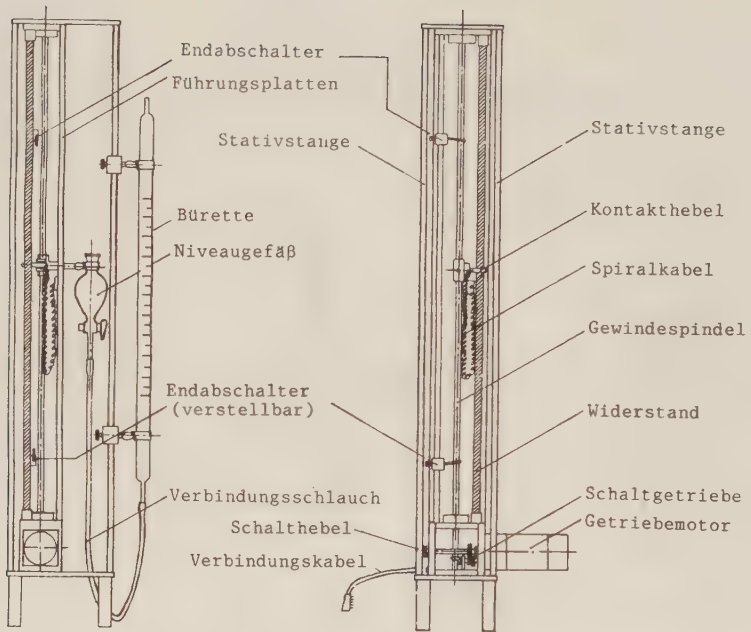


Abb. 24: Nachführvorrichtung für die Gasbürette

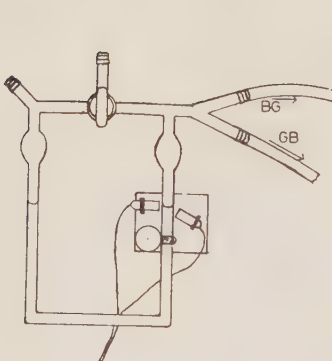


Abb. 25: U-Manometer mit Lichtschranken

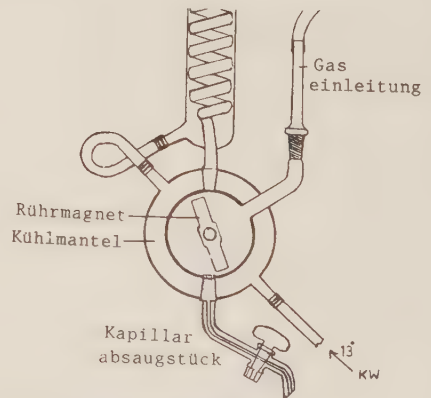


Abb. 26: Belichtungsgefäß

kühler und Gasbürette sind mit einem Ultrathermostaten über einen Kühlkreislauf auf eine Temperatur von $13 \pm 0,1^\circ\text{C}$ eingestellt.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe Philips HP 125 W. Um Nebenreaktionen und Zersetzungen durch Anregung von Edukten und Produkten zu vermeiden und um die ausschließliche Lichtabsorption durch den Sensibilisator zu gewährleisten, wurde zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß eine Filterlösung oder ein Filterglas eingesetzt. Bei den DCA und t-Bu-DCA sensibilisierten Belichtungen kam eine 1 cm Filterlösung, welche durch Lösen von $2,7 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ und $3,0 \text{ g NaNO}_2$ in 95 ml destilliertem Wasser und Versetzen dieser Lösung mit 5 ml konz. Ammoniak bereitet wurde, in Einsatz. Diese Filterlösung isoliert die Quecksilberlinie bei 435 nm und läßt Licht mit Wellenlängen größer 405 nm durch. Bei den Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierungen der Allene mit TPP als Sensibilisator in Kapitel IV.2. sorgte das Filterglas GG 14 (3mm, Fa. Schott, Mainz) für einen Ausschluß von Wellenlängen kürzer 490 nm.

Die Belichtungslösung wurde vor dem Anschluß der Belichtungszelle an den Registrierteil mit Sauerstoff gesättigt. Bei Belichtungen mit Luft (synthetische Luft aus der Bombe, 80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) konnte der Sauerstoffverbrauch mit der Registriereinrichtung nicht verfolgt werden. Man blies dann während der gesamten Belichtung einen konstanten Gasstrom durch die Lösung.

VI.1.2.2. Präparative Belichtungen

Für präparative Belichtungen stand eine 150 ml fassende Tauchlampenapparat nach Schenck (Lit. 148, Abb. 27) mit einem System zur automatischen Registrierung des Sauerstoffverbrauchs zur Verfügung. Die Anordnung war mit einer Quecksilberhochdrucklampe als Lichtquelle ausgestattet sowie mit einem Filterglas (GWV, Glashütte Wertheim) zur Eliminierung von Wellenlängen kleiner 373 nm. Mit einer Gummimembranpumpe wurde der Sauerstoff in geschlossenem Kreislauf durch die im Boden des Reaktionsgefäßes angebrachte Glasfritte gefördert, was kräftige Durchmischung und Begasung der Lösung bewirkte. Ein Thermostat hielt die Temperatur über einen Kühlkreislauf auf 13°C . Die angeschlossene Apparatur zur Registrierung

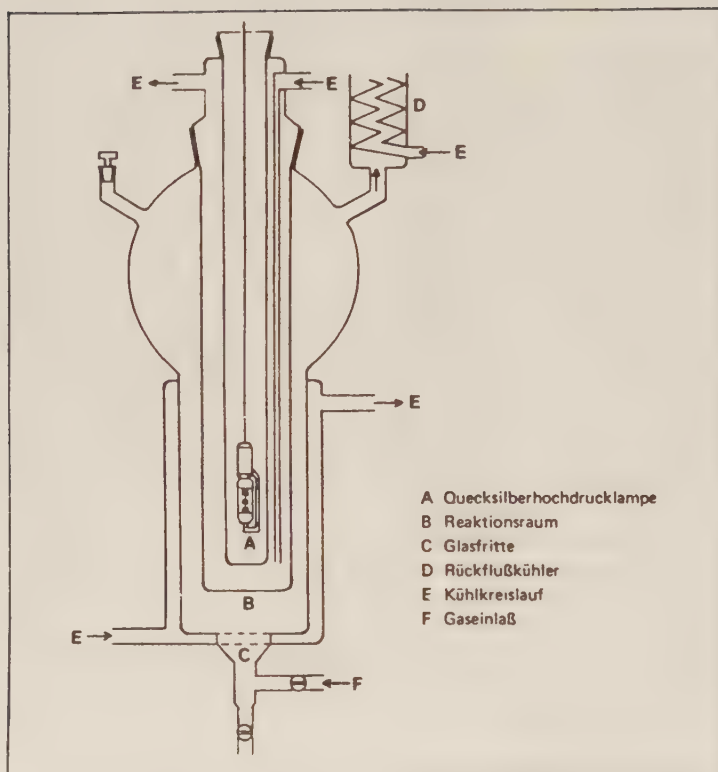


Abb. 27: Belichtungsgefäß

des Sauerstoffverbrauchs (Fa. Gerstel, Mülheim/Ruhr) arbeitet nach demselben Prinzip wie im vorhergehenden Kapitel bei der analytischen Apparatur beschrieben.

Zusätzlich bediente ich mich bei präparativen Ansätzen - bei Belichtungen unter Luft oder unter Stickstoff sogar ausschließlich - einer simplen wassergekühlten Tauchlampenapparatur, deren Lichtschacht außer einem Kühlmantel zum Anschluß an das Leitungswasser noch eine weitere Ummantelung zur Aufnahme einer Filterlösung von 1 cm Breite aufwies.

Als Filterlösung verwendeten wir eine Lösung aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 und Ammoniak, die auch bei der analytischen Apparatur eingesetzt und dort (S. 153) diskutiert wurde. Das Fassungsvermögen beträgt 200 ml Belichtungslösung. Die Lichtquelle war auch hier eine Quecksilberhochdrucklampe Philips HP 125 W. Während der Belichtung wurde das jeweilige Gas, N_2 , O_2 oder Luft durch die Lösung geblasen. Der Reaktionsverlauf wurde durch Probenentnahme verfolgt.

VI.1.3. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel für die Belichtungen waren, außer Acetonitril, puriss. p.a. (Fluka) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Acetonitril (zur Synthese, Merck) wurde folgendermaßen vorbehandelt: Man kocht MeCN 1 Stunde über P_2O_5 und destilliert dann ab. Anschließend wird das MeCN mit etwas K_2CO_3 versetzt und über eine 75 cm Spiegelmantelkolonne, gefüllt mit Raschig-Ringen, destilliert. In diesem so bereiteten MeCN, das für sämtliche DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen verwendet wurde, läuft die Bildung der 1.2-Dioxane, die sehr empfindlich auf die Reinheit des MeCN reagiert, ebenso rasch wie in MeCN zur Spektroskopie (Merck) ab.

VI.2. Die Sensibilisatoren

Tetraphenylporphin (TPP) und Bengalrosa (RB) (beide EGA) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

9.10-Dicyananthracen wurde nach Beyer und Fritsch (Lit. 144) synthetisiert: 20 g (60 mmol) Dibromanthracen (Lit. 149), 12 g (134 mmol) Kupfer(I)cyanid und 1 g wasserfreies Kupfersulfat werden in 300 ml Chinolin zur Synthese suspendiert (möglichst reines Chinolin, das frei vom Isomeren Isochinolin ist, ist für einen glatten Verlauf der Umsetzung unabdingbar).

Das Ganze wird unter Rühren 2,5 Stunden auf 230 - 240°C erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man vom Chinolin ab und wäscht gut mit Methanol und Ether nach. Der Rückstand wird zur Abtrennung der Kupfersalze mit 1,1 l siedendem Xylol extrahiert. Nach dem Abfiltrieren kristallisieren beim Abkühlen noch leicht verunreinigte gelbe Nadeln von DCA aus, die bei 200°C und $4 \cdot 10^{-2}$ Torr sublimiert werden. Umkristallisieren aus Xylol liefert schön ausgebildete gelbgrüne Nadeln, Schmp. 343 - 345° (Lit. 335 - 336°C). Dem Massenspektrum und der Elementaranalyse zufolge ist das DCA rein. Ausbeute 43 %.

Synthese von 2-t-Butyl-9.10-dicyananthracen:

2-t-Butylanthracen (analog Lit. 143): 100 g 2-t-Butylanthrachinon wurden in 1,5 ml 10 %igem Ammoniak kräftig gerührt und unter N_2 bei 80° innerhalb 1 Stunde mit 350 g Zinkstaub versetzt. Die Temperatur wurde ca. 5 Stunden bei 90° gehalten. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser behandelte man den Rückstand mit heißer 10 %iger Salzsäure, saugte erneut ab, wusch den Rückstand mit Wasser aus und behandelte ihn mit verd. Natronlauge und anschließend mit einer Natriumdithionitlösung. Die dabei anfallende zähe Masse wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 20 - 25 %; Schmp. 145 - 147°C (Lit. 150: 146°C).

2-t-Butyl-9.10-dibromanthracen: 3,4 g (14,5 mmol) 2-t-Butylanthracen und 5,4 g (30 mmol) N-Bromsuccinimid wurden in 20 ml Chloroform suspendiert. Dabei trat sofort eine heftige Reaktion unter Aufsieden des Lösungsmittels ein. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde noch 50 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen im Eiswasser wurde vom Succinimid abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen. Die vereinigten Chloroformphasen wurden nach Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Wasser eingedampft. Es verblieb ein gelber Rückstand der aus 200 ml Ethanol umkristallisiert wurde, Ausbeute 67 %. Nach einer weiteren Kristallisation aus Ethanol schmilzt die Verbindung konstant bei 138,5 - 139°C.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1,46 (s, 9H); 7,39 - 7,75 (m, 3H); 8,19 - 8,63 (m, 4H);
UV (MeCN) λ_{max} . = 401 nm ($\lg \epsilon$ = 3,92); 379,5 nm (3,94); 361 nm (3,76); 345 nm (Schulter, 3,45); 325 nm (Schulter, 3,05); 263 nm (5,16).

IR (KBr, cm^{-1}): 2953 s, 2903 m, 2867 m, 1629 m, 1478 s, 1309 s, 1264 s, 1248 s, 926 s, 805 s, 740 s, 577 m.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2$ (392,134)	Gef.	H	4,12	C	55,38
	Ber.	H	4,11	C	55,13

2-t-Butyl-9.10-dicyananthracen (analog Lit. 144): 15,7 g (0,040 Mol) 2-t-Butyl-9.10-dibromanthracen, 9,0 g (0,1 Mol) Kupfer(I)cyanid und 0,7 g wasserfreies Kupfersulfat wurden in 200 ml Chinolin zur Synthese 2,5 h auf 230 - 240°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom Chinolin abgesaugt, der dunkel gefärbte Kristallbrei mit Ethanol ausgewaschen und in 300 ml 10 %iger Salzsäure digeriert. Man saugte erneut ab, wusch erst gut mit Wasser und dann mit wenig Ethanol nach. Nach dem Trocknen wurde die jetzt hellbraune Kristallmasse bei 190 - 200°C und 0,1 Torr sublimiert; Ausbeute 5,4 g (48 %). Das so erhaltene Rohprodukt konnte von noch anhaftendem Chinolin durch Umkristallisieren aus Ethanol befreit werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 230 - 233°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,50 (s, 9H), 7,62 - 7,95 (m, 3H), 8,25 - 8,45 (m, 4H);
 UV (MeCN): 423,5 nm ($\lg \epsilon$ = 3,99), 400 nm (3,97), 378 nm (4,07), 360 nm (3,71), 344 nm (Schulter, 3,24), 2,66 nm (5,26);

IR (KBr, cm^{-1}): 2966 s, 2218 s (CN), 1627 s, 882 w, 820 m, 762 s, 631 s;

MS (70 eV) m/e = 284 (M^+ , 88 %), 269 (100 %), 254 (6 %), 241 (25 %), 229 (19 %), 215 (8 %), 142 (M^{++} , 3 %), 134,5 (12 %), 126,5 (5 %), 121,5 (32 %);

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (284,364):	Gef.	C	84,45 %	H	5,94 %	N	9,94 %
	Ber.	C	84,48 %	H	5,67 %	N	9,85 %

Synthese von Dicyanperylen:

Bromierung von Perylen (Lit. 145): Eine Lösung von 2 g (7,9 mmol) Perylen (EGA) in 100 ml Chloroform wurde tropfenweise mit einer Lösung von 0,84 ml (16,3 mmol) Brom in 10 ml Chloroform versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch noch 1 h, während der die Lösung auf Siedetemperatur erwärmt wurde, gerührt. Anschließend zog man das Lösungsmittel und verbliebenes Brom im Vakuum ab. Zurück blieb ein gelbbrauner Kristall-

brei, der aus Toluol umkristallisiert wurde; gelbbraune Blättchen, Schmp. 255 - 258°C.

Die Bromierung von Perylen mit 2 Äquivalenten Brom gibt nach Lit. 145 ein Gemisch aus 3.9- und 3.10-Dibromperylen (Schmelzpunkt der reinen Isomeren: 289,5 - 291°C und 290°C). Die Trennung der Isomeren wurde von mir nicht angestrebt, sondern das Produkt gleich weiterverarbeitet.

Dicyanperylen (Lit. 146): 2,3 g (5,6 mmol) Dibromperylen, 2,0 g (22,3 mmol) Kupfer(I)cyanid und 0,2 g wasserfreies Kupfersulfat wurden in 40 ml Chinolin zur Synthese 2 h auf 230 - 240°C erhitzt. Beim Abkühlen fielen braune Nadelchen zusammen mit einem Teil der Kupfersalze aus. Noch bevor das Gemisch Raumtemperatur erreichte, wurde abgesaugt (bei ca. 40°C), der Rückstand mit Ethanol gut ausgewaschen und in 10 %iger Salzsäure digeriert. Nach erneutem Absaugen und Waschen mit Wasser und Ethanol resultierte ein braunes Pulver, in dem feine Nadelchen hervorstachen. Dieses ergab nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol 1,17 g (69 %) hellrote feine Nadeln, die bei 350°C noch nicht schmelzen. Vermutlich liegt auch hier ein Gemisch aus 3.9- und 3.10-Dicyanperylen vor. (Schmp. von 3.9-Dicyanperylen nach Lit. 146: >360°C).

Massenspektrum m/e = 302 (M^+ , 100 %), 277 (5 %), 151 (M^{++} , 5 %);

UV (MeCN) $\lambda_{\max}$ = 458 nm ($\lg \epsilon$ = 453), 430,5 nm (4,41), 408 nm (4,11), 255 nm (4,61), 212 nm (4,929);

VI.3. Fluoreszenzmessungen

Zur Messung der Fluoreszenzlösung und zur Aufnahme der Exciplex-emission in Kapitel II wurde ein Spektralfluorimeter mit zwei Monochromatoren ZFM 4 C von Zeiss verwendet. Das Gerät war mit einer Xenonlampe XBO 450 W ausgestattet. Die Spektren sind unkorrigiert.

Die Emissionsspektren in Kapitel V wurden mit einem selbstregistrierenden Fluorimeter Perkin Elmer Modell 3000, das bereits korrigierte Spektren liefert, aufgenommen.

Lösungsmittel: Acetonitril für die Spektroskopie (Fa. Merck), Tetrachlorkohlenstoff für die Fluoreszenzspektroskopie (Fa. Merck).

Sämtliche eingesetzte Verbindungen, insbesondere auch die Löschesubstanzen, waren von der höchst-möglichen Reinheit. Die einzelnen Charakterisierungen finden sich in den jeweiligen Kapiteln.

Messung der Fluoreszenzlösung von DCA: Anregungswellenlänge 422 nm, Emissionswellenlänge 460 nm, DCA-Konzentration = $2 \cdot 10^{-5}$ M. Eine $2 \cdot 10^{-5}$ M Stammlösung von DCA in MeCN bzw. CCl_4 wurde durch 1/2 stündiges Einleiten von Stickstoff möglichst weitgehend von Sauerstoff befreit und im folgenden verwendet. Die Löschesubstanzen wurden auf $2 \cdot 10^{-5}$ g genau (bei Trimethylethylen $2 \cdot 10^{-4}$ g) in Konzentrationen von 0,002 bis 0,03 M in Meßkölbchen eingewogen, welche nach dem Spülen mit N_2 mit der DCA Stammlösung aufgefüllt wurden. Nach dem Umfüllen in die Küvetten spülten wir diese Lösungen ebenso wie eine Küvette mit der Standardlösung (DCA-Stammlösung ohne Löscher) nochmals jeweils drei Minuten durch Einleiten eines konstanten N_2 -Gasstromes. Anschließend wurde die Fluoreszenzintensität der einzelnen Proben bei der oben angegebenen Wellenlängeneinstellung relativ zur Standardlösung gemessen.

Zur Messung der Fluoreszenzlösung von DCA durch O_2 nahmen wir eine mit O_2 und eine mit Luft gesättigte Lösung her, deren Sauerstoffkonzentrationen in MeCN bekannt sind (Lit. 58). Hierzu leiteten wir je 5 Minuten einen, in allen Fällen gleich starken, Gasstrom aus N_2 , O_2 oder synthetischer Luft in jeweils eine Küvette mit der Stammlösung ein. Dann wurde die Fluoreszenzintensität relativ zu der mit N_2 gesättigten Standardlösung gemessen. 8 minütiges Sättigen der Lösungen mit den Gasströmen brachte die gleichen Ergebnisse.

Die Geraden, die bei der Auftragung von I_0/I gegen die Löscherkonzentration resultieren, wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Sie gehen mit großer Genauigkeit durch den Achsenabschnitt 1.

Die Exciplexemissionen wurden in N_2 -gesättigten Lösungen bei einer DCA-Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ M und variablen Löscherkonzentrationen aufgenommen; Anregung bei 377 nm.

VI.4. Photooxygenierung der Alkene

VI.4.1. Ausgangsmaterialien

Trimethylethylen (Fluka, 98 %) wurde vor Gebrauch an der Drehbandkolonne (1 m) unter Stickstoff destilliert, Sdp. 36,9 - 37,1°C bei Normaldruck.

Limonen (EGA, 97 %) und Anisol (EGA, 99 %) wurden frisch destilliert; Limonen: Sdp. 56 - 57°C/12 Torr; Anisol: Sdp. 153 - 154°C/Normaldruck.

Tetra-n-butylammoniumbromid (EGA, 99 %) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Synthese der Dimethylstilbene erfolgte durch reduktive Kopplung aus Acetophenon nach der Methode von Lenoir (Lit. 151, analoger Ansatz): In einem 4 l Dreihalskolben läßt man im Stickstoffstrom und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 93,2 ml (0,85 Mol) Titan-tetrachlorid zu 1,8 l absolutem Tetrahydrofuran (nach der Kalium/Benzophenon-Methode getrocknet) tropfen. Anschließend gibt man 114 g Zinkstaub in kleinen Portionen zu. Dabei färbt sich die Lösung infolge der Bildung von Ti(II)-Salzen schwarz. Nach Zugabe von 58 ml trockenem Pyridin und zuletzt 96 g (0,80 Mol) Acetophenon kocht man 24 Stunden kräftig unter Rückfluß. Man hydrolysiert mit 1800 ml 10 %iger Kaliumcarbonatlösung, schüttelt viermal mit Petrolether aus und trocknet über Natriumsulfat. Beim Abdampfen des Petrolethers fällt in einer Ausbeute von 75 % das Dimethylstilben als cis/trans-Gemisch im Verhältnis 4 : 1 an.

Die Abtrennung des cis-Isomeren gelingt durch Kristallisation aus Methanol. Die Mutterlauge mit dem cis/trans-Gemisch wird einer photochemischen Isomerisierung unter Zusatz von Diphenyldisulfid als Radikalbildner unterworfen (Pyrexglas, Quecksilberhochdrucklampe, Benzol als

Lösungsmittel). Dabei resultiert ein Isomerengemisch mit überwiegend trans-Dimethylstilben. Letzteres ist nach dem Umkristallisieren aus Ethanol isomerenrein. Nach einer weiteren Kristallisation der getrennten Isomeren aus Methanol bzw. Ethanol liegen die Schmelzpunkte bei 63,5 - 64,5°C (Lit. 152: 66°C) für cis-Dimethylstilben und 105 - 106°C (Lit. 152: 107°C) für trans-Dimethylstilben.

1.1-Diphenylethylen (EGA, 97 %) wurde vor Gebrauch im Vakuum destilliert.

1.1-Di(p-anisyl)ethylen 36a (Schmp. 142 - 143°C aus EtOH) und 1.1-Di(p-dimethylaminophenyl)ethylen 36b (Schmp. 119 - 120°C aus EtOH) wurden nach Lit. 153, 1-Phenyl-1-(p-anisyl)ethylen 36c (Schmp. 74 - 75°C aus EtOH) nach Lit. 154 und 1-(p-Anisyl)-1-(p-chlorphenyl)ethylen 36d (Schmp. 75 - 76°C aus MeOH) nach Lit. 155 synthetisiert.

N-Vinylcarbazol (Fluka, 98 %) konnte durch Umkristallisieren aus Methanol von polymeren Verunreinigungen gereinigt werden.

Trans-Stilben (Fluka, 99 %) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

VI.4.2. Photooxygenierung von Trimethylethylen und Limonen

Trimethylethylen und Limonen (Konzentrationen jeweils 0,1 M) wurden in CCl_4 bzw. MeCN mit den Sensibilisatoren TPP, RB (jeweils $8 \cdot 10^{-4}$ M) und DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) photooxygeniert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei Badtemperaturen $< 20^\circ\text{C}$, wurde der Rückstand ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht und im Anschluß daran mit Natriumsulfit reduziert. Dies geschah durch Lösen des Rückstandes in 3 ml Methanol und Versetzen mit einer Lösung von 0,55 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 2 ml Wasser bei 0°C . Man rührte noch ca. 1 Stunde bei 0°C , dann weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur und zuletzt noch 2 Stunden bei ca. 60°C . Das Reaktionsgemisch wurde mit 15 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt, viermal mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase anschließend mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand direkt oder in wenig Methylenchlorid gelöst gaschromatographiert.

Trennbedingungen für die Allylalkohole des Trimethylethylens bzw. Limonens:

Säule: 50 m Polypropylenglykol Glaskapillarsäule

Trägergas N_2 : 2,1 ml/Min.

Säulentemperatur: 90°C (150°C)

Druck: 1,5 bar

Injektortemp. 125°C (200°C)

Split: 90 ml/Min.

Detektortemp. 190°C (240°C)

Septum: 25 ml/Min.

"Make up" Gas (N_2): 30 ml/Min.

Die Auswertung erfolgte nach der Näherung Peakhöhe x Gesamtretentionszeit.

Die einzelnen Allylalkohole des Limonens ließen sich durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten (Gaschromatogramm der Allylalkohole des Limonens siehe Abb. 28) mit Literaturdaten identifizieren (Lit. 7). Bei den Photooxygenierungsprodukten des Trimethylethylens konnte zur Identifizierung das 1H -NMR-Spektrum des Gemisches der Allylhydroperoxide herangezogen werden.

1H -NMR (CCl_4 , i-TMS): 6 : δ = 1,28 (s, 6H), 5,23 (m, 3H)

7 : δ = 1,20 (d, 3H), 1,71 (m, 3H), 4,42 (q, 1H), 4,92 (m, 2H).

Abb. 28: Photooxygenierung von Limonen in CCl_4 /DCA; Gaschromatogramm der Allylalkohole



VI.4.3. Photooxygenierung von cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben

Cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben wurden in Gegenwart von TPP ($8 \cdot 10^{-4}$ M), RB ($8 \cdot 10^{-4}$ M) und DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) photooxygeniert. Die Olefinanfangskonzentrationen waren 0,05 M, außer bei den DCA sensibilisierten Belichtungen in MeCN, wo variable Konzentrationen mit den entsprechenden Zusätzen eingesetzt wurden.

Auf die Isolierung und Reindarstellung des Hydroperoxids 16 wurde verzichtet. Seine Identifizierung durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit Literaturwerten war eindeutig (Lit. 57).

Zur Isolierung der Produkte der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von cis- und trans-Dimethylstilben in MeCN wurde die Belichtungslösung im Vakuum bei Badtemperaturen $< 20^\circ\text{C}$ eingedampft und der Rückstand anschließend über eine 40 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Eluiert wurde erst mit 30 - 90 % Toluol in Petrolether und mit Toluol. Das Hydroperoxid 16 konnte zuletzt - verunreinigt mit Zersetzungsprodukten - durch Elution mit 20 % Ether in Petrolether von der Säule geholt werden.

Die Charakterisierung im einzelnen:

cis-Dimethylstilben: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 2,13$ (s, 6H), 6,91 (m, 10 H).

trans-Dimethylstilben: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 1,86$ (s, 6H), 7,25 (s, 10 H).

cis-Epoxid 18: Schmp. $49 - 50^\circ\text{C}$ (EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 1,74$ (s, 6H), 6,97 (s, 10 H); IR (CCl_4 , cm^{-1}): 3062 m, 3030 m, 1499 m, 1451 s, 1098 m, 1076 m, 1053 m, 1025 m, 696 s.

trans-Epoxid 19: Schmp. $103 - 104^\circ\text{C}$ (EtOH); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 1,23$ (s, 6H), 7,32 (m, 10 H); IR (KBr, cm^{-1}): 3065 m, 3000 m, 2971 m, 1608 m, 1497 s, 1472 s, 1373 s, 1104 s, 1071 s, 1060 s, 848 s, 764 s.

Acetophenon 17: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 2,44$ (s, 3H), 7,38 (m, 3H), 7,87 (m, 2H).

3.3-Diphenyl-2-butanon 20: Schmp. $40 - 41^\circ\text{C}$ (MeOH); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 1,75$ (s, 3H), 1,97 (s, 3H), 7,14 (m, 10 H); IR (Film, cm^{-1}): 3057 m, 2982 m, 1712 s, 1600 m, 1495 s, 1445 m, 762 s, 700 s.

Hydroperoxid 16: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) $\delta = 1,71$ (s, 3H), 5,33 (m, 2H), 7,15 (m, 10 H).

Die eindeutige Identifizierung der einzelnen Produkte gelang durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit authentischen Proben. Cis- und trans-Epoxid 18 und 19 aus der Belichtungslösung sind identisch

mit Proben, die durch Reaktion von m-Chlorperbenzoesäure mit cis- und trans- α, α' -Dimethylstilben nach Lit. 156 erhalten wurden; 18: Schmp. 50 - 51°C (EtOH), 19: Schmp. 105 - 106°C (EtOH). Ebenso ist das Keton 20 identisch mit der nach Lit. 157 über die Pinakolsynthese aus Acetophenon und anschließender Pinakolumlagerung synthetisierten Verbindung, Schmp. 40 - 41°C (MeOH).

Die erforderlichen Belichtungsdauern bei den DCA-sensibilisierten Photooxygenierungen von cis-Dimethylstilben (0,05 M) in Sauerstoff-gesättigtem MeCN betrugen bei analytischem Arbeiten und unter Erreichen eines ca. 70 %igen Umsatzes ungefähr 3 h ohne einen Zusatz, 1,5 h bei Zusatz von 0,05 M (n-Bu)₄N⁺Br⁻ und 3,5 h bei Zusatz von 0,125 bis 0,25 M Anisol. Die entsprechenden Photooxygenierungen von trans-Dimethylstilben dauerten merklich länger, 7 h ohne Zusatz und 6 h mit dem Zusatz von Anisol. Vergleichbare Belichtungszeiten sind auch bei präparativem Arbeiten anzusetzen.

Zur Isolierung der Produkte, die auf die Überoxidation bei der DCA - sensibilisierten Photooxygenierung der Dimethylstilbene in MeCN zurückgehen, wurde cis-Dimethylstilben (0,05 M) erst in CCl₄/DCA durch Belichten in Gegenwart von Sauerstoff quantitativ in das Hydroperoxid 16 überführt, welches nach dem Abziehen des Lösungsmittels in MeCN aufgenommen und in Sauerstoff gesättigter Lösung mit DCA als Sensibilisator 2 Tage belichtet wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel schonend im Vakuum abgezogen, der Rückstand erst ¹H-NMR-spektroskopiert, dann in Chloroform aufgenommen und zweimal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Beim Ansäuern des NaOH Auszugs fielen farblose Kristalle von Benzoesäure an: ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 7,22 - 7,67 (m, 3H), 7,98 - 8,29 (m, 2H), 13,00 (s, 1H). Die Chloroformphase wurde mit Wasser ausgeschüttelt und getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zur Abtrennung des Acetophenons eines weiteren Hauptprodukts, von Ausgangsmaterial und einigen Zersetzungsprodukten über eine 30 cm Kieselgelsäule chromatographiert (Elution mit 50 % Toluol in Petrolether). Benzoesäure und Acetophenon konnten durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischen Proben identifiziert werden.

Bestimmung der Produktverteilung

Die Verteilung der Produkte 16 - 20 bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung der Dimethylstilbene wurde durch ^1H -NMR-Analyse ermittelt. Nach beendeter Belichtung wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 20^\circ\text{C}$ abgezogen, der Rückstand in CCl_4 aufgenommen und zur restlosen Abtrennung des MeCN sowie des $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (so weit vorhanden) dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel erneut abgezogen und der Rückstand dann der ^1H -NMR-Analyse zugeführt.

Die Vielzahl der Produkte erforderte wegen Signalüberschneidungen neben der Aufnahme eines Spektrums in CCl_4 auch eines in Benzol, um von sämtlichen Komponenten brauchbare Integrale zu erhalten. Ebenso war die vollständige Abtrennung des MeCN notwendig zur korrekten Erfassung aller Produkte. Kontrollversuche zeigten, daß das Ausschütteln mit Wasser die Produktverteilung unverändert läßt.

Folgende Signale wurden zur Integration herangezogen:

(CCl_4) $\delta = 1,96$ (s, CH_3 von 20); $2,41$ (s, CH_3 von 17); $5,31$ (dd, $\text{C}=\text{CH}_2$ von 16);

(Benzol) $\delta = 1,23$ (s, CH_3 von 19); $1,62$ (s, CH_3 von 18); $1,70$ (s, CH_3 von 20); $5,31$ (dd, $\text{C}=\text{CH}_2$ von 16).

Zu den kinetischen Versuchen

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme v_{O_2} als Funktion der Konzentration an cis-Dimethylstilben wurde bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung in O_2 -gesättigtem Acetonitril aus den Sauerstoffaufnahmekurven (automatische Aufzeichnung des O_2 -Verbrauchs gegen die Zeit) bestimmt. Dies geschah durch Anlegen der Tangente an den Punkt der Kurve, der der gefragten Konzentration an Olefin entsprach. Da cis-Dimethylstilben annähernd 1 Mol Sauerstoff aufnimmt, konnte die aktuelle Konzentration an Olefin über den bereits verbrauchten Sauerstoff errechnet werden. Dabei war es nicht notwendig, die Lösung mit der Anfangskonzentration $0,25\text{ M}$ vollständig zu oxygenieren. Man setzte vielmehr Lösungen mit Olefin-Anfangskonzentrationen von $0,25$, $0,20$, $0,15$, $0,1$ und $0,05\text{ M}$ nacheinander ein und bestimmte v_{O_2} zu Beginn der Reaktion. Zuletzt belichteten wir

eine 0,03 M Lösung von cis-Dimethylstilben bis zum quantitativen Umsatz und vermaßen den Bereich um den Wendepunkt in der Sauerstoffaufnahme-kurve möglichst genau.

VI.4.4. Photooxygenierung von 1.1-Diarylethylenen

Photooxygenierung von 1.1-Di(p-anisyl)ethylen 36a

1,2 g (5,0 mmol) 36a wurden in 200 ml Sauerstoff-gesättigtem Acetonitril in Gegenwart von DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M/l) belichtet. Nach Aufnahme von 2,5 mmol O_2 , das war bereits nach 10 Minuten der Fall, war die Umsetzung vollständig. Meist fiel schon zu diesem Zeitpunkt ein farbloser Niederschlag von 3.3.6.6-Tetra-(p-anisyl)-1.2-dioxan 37a aus. Die Lösung wurde auf dem Rotationsverdampfer auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Das auf diese Weise in 90 %iger Ausbeute anfallende Dioxan 37a ist bereits analysenrein. Es konnte aus Ethylacetat umkristallisiert werden; farblose Prismen, Schmp. 211 - 212°C (Lit. 79, 217 - 220°C aus THF).

Molekulargewicht: 517 (osmom. in Benzol); Ber.: 512

$C_{32}H_{32}O_6$ (512, 61) Gef. C 75,14 H 6,32
 Ber. C 74,98 H 6,29

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,48 (s, breit, 4H, CH_2CH_2), 3,74 (s, 4 OCH_3), 6,84 (m, 8 arom. H), 7,22 (m, 8 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2955 w, 2935 w, 2836 w (OCH_3), 1610 s, 1512 s, 1252 s, 1179 s, 1035 s, 828 s;

UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{max.}$ = 280,5 nm (Schulter, lg ϵ = 3,77), 273 nm (3,88), 233 nm (4,58);

Massenspektrum (20 eV) : m/e = 512 (M^+ , < 1 %), 494 (1 %), 480 (1 %), 478 (1 %), 388 (8 %), 253 (22 %), 242 (18 %), 240 (16 %), 135 (43 %), 124 (100 %), 109 (72 %), 81 (20 %);

Zu den spektroskopischen Daten zu 36a vgl. Lit. 79.

Die Belichtungslösung wurde nach der Abtrennung des Dioxans restlos eingedampft. Beim Versetzen des Rückstands mit Methanol konnte etwas 4,4'-Dimethoxybenzophenon in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 141 - 142°C (Lit. 158,144°C) erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3,84 (s, 2 OCH₃), 6,94 (m, A-Teil eines AA'BB'-Spinsystems 4 arom. H), 7,79 (m, B-Teil eines AA'BB'-Spinsystems, 4 arom. H).

Photooxygenierung von 1,1-Bis(p-dimethylaminophenyl)ethylen 36b

Die Belichtung von 2,67 g (10 mmol) 36b in 200 ml Acetonitril in Gegenwart von DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) und Sauerstoff, führte nach 10 Minuten zum Ausfallen eines dichten weißen Niederschlags. Es wurden noch weitere 50 Minuten belichtet, um die Reaktion vollständig zu machen. Während dieser Zeit nahm die Lösung 5 mmol O_2 auf. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und der Rückstand 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß ausschließlich 3.3.6.6-Tetra-(4-dimethylaminophenyl)-1.2-dioxan 37b entstanden war. Die Ausbeute betrug nach dem Auswaschen des Rohprodukts mit Methanol 88 %. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus THF blieb der Schmelzpunkt der farblosen Nadeln konstant bei 181 - 182°C.

$C_{36}H_{44}N_4O_2$ (564, 78)	Gef.	C	76,29 %	H	7,75 %
	Ber.	C	76,56 %	H	7,85 %

$$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} \delta = 2.48 \text{ (s, 4H, CH}_2\text{CH}_2\text{)}, 2.91 \text{ (s, 4 N(CH}_3\text{))}, 6.63 \text{ (m, 8 arom. H)}, 7.14 \text{ (m, 8 arom. H)};$$

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2875 w, 2790 w, 1614 s, 1591 s, 1351 m, 1198 m, 943 w, 812 m;

UV (CH_2Cl_2) λ_{max} = 272 nm ($\lg \epsilon = 4,66$), 327 nm (Schulter, $\lg \epsilon = 4,32$);

Massenspektrum (70 eV) m/e = 530 ($M^+H_2O_2$, < 1 %), 428 (25 %), 297 (100 %),
266 (7 %), 235 (10 %), 158 (6 %), 148 (34 %),
134 (15 %);

Photooxygenierung von 1-Phenyl-1-(p-anisyl)ethylen 36c

Die Photooxygenierung von 1,58 g (7,5 mmol) 36c in 150 ml Acetonitril in Gegenwart von DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) und Sauerstoff war bereits nach 5 - 10

minütiger Belichtung, währenddessen die Lösung 3,75 mmol O_2 aufgenommen hatte, vollständig. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein vom DCA leicht gelb gefärbtes Öl übrig, das beim Stehen bald kristallisierte und ausschließlich aus 3.6-Diphenyl-3.6-di(p-anisyl)-1.2-dioxan 37c in Form eines cis/trans-Gemisches im Verhältnis 1 : 1 bestand (1H -NMR-Spektrum). Beim darauffolgenden Auswaschen des Rohprodukts mit Methanol fiel das Produkt als farbloses, bereits sehr reines Pulver in einer Ausbeute von 94 % und einem Schmelzpunkt zwischen 133 und 147°C an. Das Isomere mit den Methoxyprotonen bei 3,69 ppm ließ sich beim Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol in der Mutterlauge anreichern. Nach zweimaligem Umkristallisieren erreicht der Schmelzpunkt 156 - 161°C bei einem Isomerenverhältnis von etwa 1 : 2. Auf eine Reindarstellung der Isomeren wurde verzichtet.

Molekulargewicht (osmom. in Benzol): 458; Ber.: 452,6

$C_{30}H_{28}O_4$ (452,56): Gef. C 79,42 % H 6,38 %
Ber. C 79,62 % H 6,24 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,51 (s, 4H, CH_2CH_2), 3,66 (s, 3H, OCH_3), 3,69 (s, 3H, OCH_3), 6,59 - 7, 58 (m, 18 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1610 m, 1512 s, 1253 s, 1178 s, 1035 m, 830 m, 757 m, 700 m;

Massenspektrum (20 eV) m/e = 452 (M^+ , <0,1 %), 436 ($M^+ - O$, <0,1 %), 420 ($M^+ - O_2$, <0,1 %), 418 ($M^+ - H_2O_2$, 0,1 %), 328 (17 %), 223 (42 %), 212 (7 %), 135 (7 %), 124 (100 %), 109 (53 %), 105 (5 %).

Photooxygenierung von 1-(p-Anisyl)-1-(p-chlorphenyl)ethylen 36d

Nach ca. 20 minütiger Belichtung von 1,85 g (7,5 mmol) des Olefins 36d in 150 ml Acetonitril in Gegenwart von Sauerstoff und DCA hatte die Lösung 4 mmol O_2 aufgenommen. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der größtenteils kristalline Rückstand 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produkt setzt sich aus einem Gemisch von 90 % 3.6-Di(p-anisyl)-3.6-di(p-chlorphenyl)-1.2-dioxan 37d und 10 % 4-Chlor-4-methoxy-

benzophenon 38d zusammen. Das Produktgemisch wurde in wenig Methanol suspendiert und das unlösliche 1.2-Dioxan abgesaugt; Ausbeute 77 %; Schmelzpunkt des Rohprodukts 175 - 187°C. Im ^1H -NMR beobachtet man wiederum zwei Signale für die Methoxyprotonen im Verhältnis 1 : 1, die einem cis/trans-Gemisch zugeschrieben werden können. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol lag der Schmelzpunkt des Produkts bei 193 - 196°C, Isomerenverhältnis 4 : 3. Das Isomere mit dem Methoxysignal bei 3,74 wurde dabei in der Mutterlauge angereichert.

Molekulargewichtbestimmung (osmom. in Benzol): 510; Ber.: 521

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (521,45): Gef. C 69,21 % H 4,96 %
Ber. C 69,10 % H 5,03 %

^1H -NMR (CDCl_3) δ = 2,51 (s, 4H, CH_2CH_2), 3,74 (s, 3H, OCH_3), 3,76 (s, 3H, OCH_3), 6,64 - 7,56 (m, 16 arom. H);

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ = 30,68 (t), 55,13 (q), 85,44 (s), 113,67 (d), 127,94 (d), 128,12 (d), 128,40 (d), 133,09 (s), 133,24 (s), 158,99 (s), 159,08 (s);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2958 w, 2840 s, 1611 m, 1515 s, 1493 m, 1253 s, 1179 s, 1094 m, 1033 m, 1017 m, 998 m, 823 s;

Massenspektrum (70 eV) m/e = 520 (M^+ , <1 %), 504 (M^+-O , 1%), 502 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$, 1 %), 488 (M^+-O_2 , 2 %), 486 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}_2$, 3 %), 397 (8 %), 246 (44 %), 244 (41 %), 211 (6 %), 139 (22 %), 135 (100 %);

4-Chlor-4-methoxy-benzophenon konnte nach Abtrennung des Dioxans vom Rohprodukt aus dem Filtrat isoliert werden; Schmp. 126 - 127°C (Lit. 155: 127°C).

Photooxygenierung von 1.1-Diphenylethylen

7,2 g (40 mmol) 1.1-Diphenylethylen wurden in 200 ml Acetonitril in Gegenwart von Sauerstoff und DCA belichtet. Nach 1 1/4 Stunden begann ein farbloser Niederschlag auszufallen. Die Belichtung wurde unterbrochen und der Niederschlag abgesaugt. Anschließend belichtete man das Filtrat weiter. Nach weiteren 2 1/2 Stunden wurde der sich fortlaufend ansammelnde Niederschlag wiederum abgesaugt und das Filtrat auf ein neues belichtet. In der gleichen Weise verfuhr man noch zweimal im Abstand von zwei Stunden.

Dann fiel beim weiteren Belichten kein Niederschlag mehr aus; Belichtungsdauer insgesamt 13 h. Die Gesamtausbeute an ausgefallenem Material, bei dem es sich um praktisch reines 3.3.6.6-Tetraphenyl-1.2-dioxan 39 handelt, betrug 1,20 g (15 %). Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol und Tetrahydrofuran konstant bei 247 - 248°C unter Zersetzung (Lit. 79: 256 - 257,5°C aus THF).

$C_{28}H_{24}O_2$ (392,50): Gef. C 85,83 % H 6,24 %
Ber. C 85,68 % H 6,16 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,57 (s, 4H, CH_2CH_2), 7,25 (m, 20 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1495 s, 1449 s, 1064 m, 1008 s, 954 m, 915 m, 769 s, 751 s, 696 s;

Massenspektrum (70 eV) m/e = 392 (M^+ , 2 %), 376 (M^+-O , 1 %), 360 (M^+-O_2 , 13 %), 210 (10 %), 193 (16 %), 183 (14%), 182 (Ph_2CO^+ , 37 %), 181 (25 %), 180 ($Ph_2C=CH_2^+$, 100 %), 165 (10 %), 115 (12 %), 105 ($PhCO^+$, 98 %);

Zu den spektroskopischen Daten zu 39 vgl. Lit. 79.

Das Filtrat wurde nach der Abtrennung des 1.2-Dioxans eingedampft und der Rückstand über eine 40 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Bei der Elution mit 3 - 20 % Ether in Petrolether ließen sich drei weitere Komponenten abtrennen: 1.1.2.2-Tetraphenylcyclobutan 33 und 4.4-Diphenyl-1-tetralon 40, die in kleineren Mengen gebildet werden sowie das Hauptprodukt Benzophenon, das etwa die Hälfte des umgesetzten Materials ausmacht.

33: Schmp. 111 - 112°C aus EtOH;

$C_{28}H_{24}$ (360,50): Gef. C 93,02 % H 6,75 %
Ber. C 93,29 % H 6,71 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 3,17 (s, 4H), 6,93 (m, 20H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2982 w, 1599 w, 1494 s, 1442 s, 1036 w, 778 w, 766 m, 760 m, 755 m, 702 s;

40: Schmp. 184 - 185°C aus EtOH;

$C_{22}H_{18}O$ (298,387): Gef. C 88,09 % H 6,06 %
Ber. C 88,56 % H 6,08 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,49 und 2,96 (t, CH_2CH_2 , J=6 Hz, weitere Feinstruktur erkennbar), 6,62 - 6,78 (m, 1H), 6,89 - 7,41 (m, 12H), 8,01 - 8,16 (m, 1H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3058 m, 1680 s (CO), 1595 m, 1497 m, 1446 s, 1331 m, 1285 s, 761 s, 703 s;

Zu den spektroskopischen Daten zu 40 vgl. Lit. 159.

Benzophenon wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit einer bekannten Probe identifiziert.

VI.4.5. Photooxygenierung von N-Vinylcarbazol

trans-1.2-Di(carbazol-9-yl)cyclobutan 29: 1,29 g (10 mmol) N-Vinylcarbazol wurden in 200 ml Acetonitril mit DCA als Sensibilisator ($2 \cdot 10^{-4}$ M) unter N_2 belichtet. Nach ca. 5 Minuten wurde die Belichtung abgebrochen und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand war praktisch reines Cyclobutan 29. Es konnte aus Essigester/Methanol umkristallisiert werden; Schmp. 194 - 195,5°C (Lit. 160: 194°C; Lit. 72: 195,5 - 196,5°C); Ausbeute quantitativ.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,39 - 3,27 (m, 4H, CH_2CH_2), 6,08 - 6,38 (m, 2H, CH-NR₂), 7,02 - 7,63 (m, 12 arom. H); 7,98 (m, 4 arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 20,78 (t), 54,43 (d), 109,59 (d), 119,25 (d), 120,37 (d), 123,49 (s), 125,64 (d), 139,84 (s);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1600 m, 1487 s, 1454 s, 1336 s, 1211 m, 1158 m, 750 s, 722 s; Zu den spektroskopischen Daten zu 29 vgl. Lit. 160.

3.6-Di(carbazol-9-yl)-1.2-dioxan 41: 1,93 g (10 mmol) N-Vinylcarbazol (oder 1,93 g des Cyclobutans 29) wurden in 200 ml Acetonitril in Gegenwart von DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) und Sauerstoff bis zur Aufnahme von 5,5 mmol O_2 - dies war nach 4 Stunden erreicht - belichtet. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer und chromatographierte den Rückstand über eine 40 cm Kieselgelsäule. Eluiert wurde mit 15 %

Ether in Petrolether. Das 1.2-Dioxan 41 kam in den ersten Fraktionen. Nach Auswaschen des Rohprodukts mit Ethanol erhielt man 1,35 g (65 %) fast farbloses kristallines Produkt. Es wurde zweimal aus Essigester/Ethanol umkristallisiert, Schmp. 170 - 172°C unter Zersetzung (Lit. 80, 183 - 184°C).

$C_{28}H_{22}N_2O_2$ (418,50): Gef. C 80,47 H 5,26 N 6,90
 Ber. C 80,36 H 5,30 N 6,69

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,23 (m, breit, 2H), 3,22 (m, breit, 2H), 6,66 (dd, J=10 Hz und J=2 Hz, 2H), 7,10 - 8,13 (m, 16H); (vgl. Lit. 80).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 26,99 (t), 86,51 (d), 111,01 (d), 120,37 (d), 120,49 (d), 124,16 (s), 126,01 (d), 139,06 (s).

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1599 m, 1483 s, 1449 s, 1325 s, 1226 s, 1158 m, 1042 m, 799 m, 749 s, 722 s, 677 m; (vgl. Lit. 80).

VI.4.6. Hydrierung der 1.2-Dioxane

Allgemeine Vorschrift: 1 - 2 mmol 1.2-Dioxan wurden je nach Löslichkeit in 10 - 100 ml Essigester (p.A.) gelöst und nach Versetzen mit 10 Gew. Prozent Palladiumkohle (10 %ig, EGA) über Nacht (13 - 15 Stunden) bei Raumtemperatur mit Wasserstoff unter Normaldruck hydriert. Anschließend wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

2.2.5.5-Tetra(p-anisyl)tetrahydrofuran 44a: Hydrierung von 0,51 g (1 mmol) 37a in 100 ml Essigester ergab nach Umkristallisieren des Produkts aus Benzol/Ethanol 385 mg (78 %) 44a. Nach einem weiteren Umkristallisieren schmilzt die Verbindung konstant bei 187 - 188°C.

$C_{32}H_{32}O_5$ (496,61): Gef. C 77,51 % H 6,55 %
 Ber. C 77,40 % H 6,50 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,55 (s, breit, 4H), 3,76 (s, 12H, 4 OCH_3), 6,69 (d, A-Teil eines AA'BB'-Systems, 8 arom. H), 7,24 (d, B-Teil eines AA'BB'-Systems, 8 arom. H);

Massenspektrum m/e = 496 (M^+ , 32 %), 389 (M^+ -Anisyl, 51 %), 254 (55 %), 253 (33 %), 240 (32 %), 223 (55 %), 214 (49 %), 135 (57 %), 78 (100 %);

2.5-Diphenyl-2.5-di(p-anisyl)tetrahydrofuran 44c: 0,90 g (2 mmol) 37c wurden in 15 ml Essigester hydriert. Das Rohprodukt, das aus einem Gemisch aus Tetrahydrofuran 44c und vermutlich Diol 43c bestand, wurde in Methanol suspendiert und die farblosen Kristalle, die praktisch reines 44c waren, abgesaugt. Daraufhin dampfte man das Filtrat ein, nahm das verbleibende Öl in 10 ml Eisessig auf und erhitzte die Lösung 10 Minuten auf dem Dampfbad. Nach Abziehen des Eisessigs im Vakuum erhielt man einen kristallinen Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Methanol nochmals 156 mg (18 %) 44c ergab; Gesamtausbeute 606 mg, 70%. Das Produkt ist vermutlich ein cis/trans-Gemisch, obwohl diesbezügliche spektroskopische Hinweise fehlen; Schmp. 185 - 192°C nach 2 x Umkristallisieren aus Essigester/Ethanol.

$C_{30}H_{28}O_4$ (436,555): Gef. C 82,48 % H 6,27 %
Ber. C 82,54 % H 6,46 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,59 (s, 4H, CH_2CH_2), 3,73 (s, 6H, OCH_3), 6,69 (d, A-Teil eines $AA'BB'$ -Systems, 4 arom. H), 7,04 - 7,41 (m, 14 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2840 w (OCH_3), 1610 m, 1510 s, 1247 s, 1177 s, 1042 s, 828 s, 701 s;

Massenspektrum m/e = 436 (M^+ , 43 %), 418 (M^+ -O, 1 %), 359 (M^+ -Ph, 100 %), 224 (29 %), 223 (26 %), 210 (35 %), 193 (15 %), 184 (15 %), 135 (58 %), 115 (17 %), 105 (23 %), 77 (23 %);

1.1.4.4 -Tetraphenyl-butan-1.4-diol 43e: Während der Hydrierung von 0,50 g (1,3 mmol) 39 in 100 ml Essigester mußte die Lösung wiederholt etwas angewärmt werden, um ausgefallenes Ausgangsmaterial wieder in Lösung zu bringen. Das Rohprodukt, das ausschließlich aus dem Diol 43e bestand, wurde aus Aceton umkristallisiert; Ausbeute 320 mg (64 %); Schmp. 203 - 204°C (Lit. 83: 203,5 - 204,5°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2,22 (s, 4H, CH_2CH_2), 2,29 (s, breit, 2 OH), 7,20 (m, 20 arom. H).

Hydrierung von 37d: Die Produkte der Hydrierung von 0,80 g (1,5 mmol) 37d in 25 ml Essigester wurden nicht isoliert, da neben dem vermeintlichen Tetrahydrofuran 44d auch dessen Dehydratisierungsprodukt 45d vorlag. Das Rohprodukt wurde unverändert weiterverarbeitet (siehe VI.4.6.).

VI.4.7. Tetraarylbutadiene

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol der Tetrahydrofurane 44, der Diole 43 oder einfach des Rohprodukts aus der Hydrierung der 1.2-Dioxane wurde in 15 ml Eisessig gelöst bzw. suspendiert und nach Versetzen mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen im allgemeinen die Tetraarylbutadiene kristallin aus. Sie wurden aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

1.1.4.4.-Tetra(p-anisyl)butadien 45a: Schmp. 202,5 - 203°C aus Eisessig (Lit. 84, 203 - 204°C); Ausbeute 72 % gelb-grüne Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 3,76 (s, 6H, OCH_3), 3,85 (s, 6H, OCH_3), 6,62 - 7,33 (m, 18H, olef. und arom. H).

1.4-Diphenyl-1.4-di(p-anisyl)butadien 45c: Schmp. 197 - 211°C (Isomerengemisch) nach 2 x Umkristallisieren des Rohprodukts aus Eisessig; Ausbeute 74 % farblose bis schwach gelbliche Nadeln (In Lit. 154 sind Schmelzpunkte zweier Fraktionen angegeben, bei denen es sich ebenfalls um Isomerengemische handelt: 215 - 217°C und 218,5 - 219,5°C aus Essigester).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (418,54):	Gef.	C 85,98 %	H 5,96 %
	Ber.	C 86,09 %	H 6,26 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 3,76 und 3,85 (s, zusammen 6H, OCH_3), 6,68 - 7,48 (m, 20H, olef. und arom. H);

Die beiden Signale für die OCH_3 -Gruppen bei 3,76 und 3,85 ppm kommen nach dem Umkristallisieren im Verhältnis 7 : 3. Sie entsprechen cis- und trans- ständigen Anisylgruppen.

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2835 w (OCH_3), 1604 s, 1506 s, 1249 s, 1178 s, 1035 s, 831 s, 704 s.

Massenspektrum m/e = 418 (M^+ , 100 %), 197 (14 %);

1.4-Di(p-anisyl)-1.4-di(p-chlorphenyl)butadien 45d: Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurde der Eisessig am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Essigester/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 77 % farblose bis leicht gelbliche Nadeln; Schmp. 210 - 213°C (Isomerenmischung).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (487,43): Gef. C 74,04 % H 5,18 %
Ber. C 73,93 % H 4,96 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 3,73 und 3,80 (s, 5 : 2, zusammen 6H, OCH_3), 6,55 - 7,45 (m, 18H, olef. und arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2947 w, 2827 w, 1605 s, 1510 s, 1488 s, 1249 s, 1179 s, 1093 m, 1034 m, 1015 m, 831 s;

UV (CH_2Cl_2) λ_{max} = 363 nm ($\lg \epsilon$ = 4,83), 265 nm (4,76);

Massenspektrum m/e = 488 (M^+ , $^{37}\text{Cl}+^{35}\text{Cl}$, 67 %), 486 (M^+ , $^{35}\text{Cl}+^{35}\text{Cl}$, 100 %), 244 (M^{2+} , 10 %), 243 (M^{2+} , 15 %), 231 (21 %).

VI.5. Reaktionen mit Allenen

VI.5.1. Ausgangsmaterialien

Synthese von Tetraphenylallen nach Lit. 161.

1.1.3.3-Tetraphenylpropen: 16,83 g (83 mmol) Diphenylmethylchlorid (EGA) und 15 g (83 mmol) 1.1-Diphenylethylen wurden in 200 ml trockenem Benzol (getrocknet durch azeotrope Destillation) 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit kam es zu kräftiger Chlorwasserstoffentwicklung. Im Anschluß daran wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand 30 Min. lang mit 8 g KOH in 240 ml Ethanol in der Wärme gerührt. Das Ganze wurde mit 600 ml Wasser versetzt, dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die Etherphase mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte der Rückstand aus 300 ml Ethanol umkristallisiert werden; Ausbeute 14 g (51 %); Schmp. 126 - 127°C (Lit.: 127°C)

1.1.3.3-Tetraphenyl-2-brompropen: Zu 10,1 g (29 mmol) 1.1.3.3-Tetraphenylpropen in 40 ml Chloroform ließ man bei 0°C 4,80 g = 1,54 ml (30 mmol) Brom in 10 ml Chloroform tropfen. Am Ende wurde langsam zum Sieden erhitzt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol/Aceton umkristallisiert; Ausbeute 9,6 (77 %); Schmp. 123 - 124°C (Lit.: 124°C).

Tetraphenylallen 50: 9,6 g (22,5 mmol) der bromierten Zwischenstufe wurden mit 19,2 g KOH in 300 ml Ethanol 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 500 ml Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Umkristallisieren aus Ethanol/Aceton (2 : 1) gab 5,36 g (70 %) Tetraphenylallen vom Schmelzpunkt 165,5 - 166,5°C (Lit.: 156°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 7,30 (m).

Synthese von Methyltriphenylallen 51 nach Lit. 162.

3-Phenylbuttersäuremethylester: Veresterung von 3-Phenylbuttersäure (EGA) mit Methanol (Lit. 163), Ausbeute 85 %, Sdp. 109 - 110°C/13 Torr.

1.1.3-Triphenyl-1-butanol: Zu einem Grignard-Reagens, hergestellt aus 47,6 g (0,30 Mol) Brombenzol und 7,37 g (0,30 Mol) Magnesiumspänen in 105 ml absol Ether, ließ man eine Lösung von 21,5 g (0,12 M) 3-Phenyl-buttersäuremethylester in 25 ml absol. Ether tropfen. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Lösung noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wurde mit Eis hydrolysiert, der ausgefallene Niederschlag durch Hinzufügen von gesättigter NH_4Cl -Lösung aufgelöst und die Etherphase abgetrennt. Man schüttelte die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether aus und wusch die vereinigten Etherphasen mit Bisulfit-Lauge und mit Wasser. Nach dem Trocknen der Etherphase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus 350 ml Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 27,35 g (75 %); Schmp. 90 - 91°C (Lit.: 90 - 91°C).

1.1.3-Triphenyl-1-buten: 27,35 g (0,090 Mol) 1.1.3-Triphenyl-1-butanol wurden in 160 ml Eisessig zusammen mit 4 ml konz. H_2SO_4 für 1/2 Stunde auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen neutralisierte man die Schwefelsäure durch Zugabe einer äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat und zog den Eisessig möglichst vollständig auf dem Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen, die Etherphase mit Wasser, gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers blieben 26,3 g Rohprodukt, das ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde.

1.1.3-Triphenyl-2-brom-1-propen: 25,5 g (90 mmol) des Rohprodukts von 1.1.3-Triphenyl-1-buten wurden in 60 ml Chloroform durch Zutropfen von 14,33 g = 4,6 ml (90 mmol) Brom in 5 ml Chloroform bei 0°C bromiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein öliges Rückstand, der beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Er wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 107 - 108°C (Lit.: 107 - 108,5°C); Ausbeute 28,6 g (88 %).

1.1.3-Triphenyl-1.2-butadien 5l (Methyltriphenylallen): In einer Lösung von 8 g NaOH in 300 ml n-Pentanol wurden 28,2 g 1.1.3-Triphenyl-2-brom-1-propen wenigstens 5 Stunden kräftig unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das n-Pentanol möglichst weitgehend auf dem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde in reichlich Wasser aufgeschlämmt, zweimal mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen und

über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand, der noch von Resten des n-Pentanol durchsetzt war, erst gut mit Methanol ausgewaschen und dann aus Ethanol umkristallisiert. Vollständige Kristallisation gelang durch Abkühlen im Eisbad; Ausbeute 17,1 g (77 %) farblose Prismen. Nach einer weiteren Kristallisation lag der Schmelzpunkt bei 100 - 101°C (Lit.: 102°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 2,27 (s, 3H, CH_3), 7,28 (s, 15 arom. H).

Synthese von Tetramethylallen nach Lit. 164.

Hydrazon des Diisopropylketons: Eine Lösung von 100 g (0,88 Mol) Diisopropylketon (EGA) und 49 g (0,98 Mol) Hydrazinhydrat (98 %ig) in 200 ml absol. Ethanol wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden annähernd 150 ml Ethanol bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt und die org. Phase über KOH-Plätzchen getrocknet. Die fraktionierte Destillation gab 63g (56 %) des Hydrazons, Sdp. 68,5 - 70,5°C (12 Torr).

2.4-Dimethyl-3-jod-2-penten: Eine Lösung von 62,5 g (0,49 Mol) Hydrazon und 210 ml (1,51 Mol) Triethylamin (über KOH getrocknet und abdekantiert) in 620 ml THF (über KOH getrocknet und abdestilliert) wurde in einem Eis-Kochsalzbad vorgekühlt. Hierzu tropfte man eine Lösung von 200 g Jod (1,58 Mol) in 500 ml THF bei kräftigem mechanischen Rühren über einen Zeitraum von 4 Stunden zu. Währenddessen wurde die Temperatur im Reaktionskolben zwischen -5 und +5°C gehalten (zu tiefe Temperatur scheint ebenso wie zu hohe Temperatur den Reaktionsverlauf zu beeinträchtigen). Nach beendeter Zugabe war die Lösung durch geringen Jod-Überschuß rot gefärbt und ein dichter farbloser Niederschlag von Triethylammoniumjodid war abgeschieden. Zur Entfärbung des überschüssigen Jods wurden nochmals 20 ml Triethylamin in einem Guß zugegeben. Dann ließ man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, um eine maximale Abscheidung von Triethylammoniumjodid zu erreichen. Daraufhin wurde filtriert, der Rückstand dreimal mit 100 ml Portionen THF ausgewaschen und die vereinigten Filtrate an einer Vigreuxkolonne eingeeengt. Anschließend wurde einmal mit gesättigter Bicarbonatlösung und einmal mit Wasser ausgeschüttelt und über NaSO_4 getrocknet. Die fraktionierte Destillation im Vakuum ergab 56,2 g (51 %) 2.4-Dimethyl-3-jod-2-penten, Sdp. 82 - 86°C/14 Torr. Das Produkt wurde im Kühlschrank aufbewahrt.

Tetramethylallen 46 (2.4-Dimethyl-2.3-pentadien): In einem 500 ml Dreihalskolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke und Tropftrichter wurden 24 g Natriumethylat (EGA, 97 %ig) unter N_2 Atmosphäre weitgehend in 180 ml DMSO (über CaH_2 destilliert) gelöst. Der Auslauf an der Destillationsbrücke war so präpariert (evt. mit Teflonschlauch verlängern), daß er zumindest bis in die untere Hälfte des als Destillationsvorlage dienenden 50 ml Rundkölbchens, das gut zur Hälfte mit Glaskugeln (oder Raschig-Ringen) gefüllt war, reichte. Die Apparatur wurde über den Vakuumvorstoß an der Destillationsbrücke an das volle Wasserstrahlvakuum angeschlossen und die Vorlage in einem Aceton/Trockeneis-Bad gekühlt. Dann tropfte man 55 g (0,246 Mol) 2.4-Dimethyl-3-jod-2-penten zur Natriumethylatlösung zu. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stunde mit einem Wasserbad auf 50°C erwärmt. Das in der Vorlage gesammelte Produkt wurde in einen Scheidetrichter überführt, die Glaskugeln mit Pentan nachgespült und das Ganze dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wurde an einer 1m Drehbandkolonne unter Normaldruck destilliert. Die Hauptfraktion (15,50 g) kam in dem Siedebereich von 86 - 87°C (Lit.: 88 - 89°C). Der Destillationsrückstand von 7,4 g bestand aus nicht umgesetzter Jodverbindung. Damit war die Ausbeute bezogen auf das umgesetzte Material 76 %.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,60 (s).

Synthese von Trimethylallen nach Lit. 165.

1.1-Dibrom-trimethylcyclopropan (Lit. 166): 240 g (6 Mol) NaOH gelöst in 300 ml Wasser wurden zu einer intensiv gerührten Lösung von 263 g (1 Mol) Bromoform (EGA, 96 %ig), 71,4 g (1 Mol) Trimethylethylen (98 %ig), 4 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 2 ml Ethanol innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Die Temperatur wurde dabei zwischen 40 und 50°C gehalten. Anschließend wurde die Mischung noch 3 Stunden bei dieser Temperatur kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen wurde zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase mit 10 %iger Salzsäure und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine kurze Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. 1.1-Dibrom-trimethylcyclopropan kam in dem Siedebereich von 59 - 62°C/13 Torr (Lit. 167: 63 - 66°C/15 Torr); Ausbeute 151 g (64 %).

Trimethylallen 94 (2-Methyl-2.3-pentadien): Zu einer im Aceton/Trockeneisbad abgekühlten Lösung von 122 g (0,51 Mol) 1.1-Dibrom-trimethylcyclopropan in 130 ml trockenem Ether ließ man unter N_2 innerhalb 1 1/2 Stunden 525 ml einer 1,15 m Lösung von MeLi (0,60 Mol; hergestellt aus Lithium und Methyljodid) in Ether zutropfen. Gegen Ende des Zutropfens stellte man die Temperatur auf -40° bis $-30^\circ C$ ein, um ein Festwerden der Mischung zu vermeiden, rührte noch 1/2 Stunde bei dieser Temperatur und ließ dann den Ansatz langsam auf Raumtemperatur kommen. Anschließend wurde mit Wasser hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen und über $NaSO_4$ getrocknet. Der Ether wurde über eine 30 cm Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand über eine 1m Drehbandkolonne fraktioniert. Die Hauptfraktion vom Siedepunkt $69,5 - 70^\circ C$ unter Normaldruck (Lit. $72,5^\circ C/760$ Torr) enthält reines Trimethylallen; Ausbeute 18,0 g (43 %).

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,60 (d, 3H, J = 7,5 Hz), 1,65 (d, 6H, J = 3,0 Hz), 4,90 (m, 1H).

1.1-Dimethylallen (3-Methyl-1.2-butadien, 98%) wurde bei Fluka erworben und unverändert verwendet.

Pyridin-N-oxid (97%) und 2.4.6-Tri-t-butylphenol (97%) wurden ebenfalls von Fluka bezogen. Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

9.10-Diphenylanthracen (99 %), Rubren, Perylen (99 %), Fluorescein (95%) (alle EGA) und Tetracen (99 %, Aldrich) wurden unverändert eingesetzt.

VI.5.2. DCA-sensibilisierte Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen

VI.5.2.1. Isolierung und Charakterisierung der Produkte

Photooxygenierung in MeCN: 7,5 mmol Tetraphenylallen bzw. Methyltriphenylallen wurden in 150 ml Sauerstoff gesättigtem MeCN mit DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) oder t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) als Sensibilisator belichtet. (Tetraphenylallen ist anfangs nur zu einem kleinen Teil gelöst; es löst sich im Zuge der Umsetzung nach). Die Belichtungsdauern zu einem Umsatz > 95 % betrugen 4 h mit DCA und 2 h mit t-Bu-DCA. Währenddessen wurden 15 mmol Sauerstoff aufgenommen.

Abfangen und Nachweis des CO_2 : Nach Abbruch der Belichtung wurde der Einfullstutzen des Belichtungsgefäßes über Schlauchverbindungen mit zwei nacheinander geschalteten Waschflaschen verbunden, die jeweils gesättigte $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung enthielten. Anschließend wurde durch die Belichtungslösung solange N_2 geblasen, bis in den Waschflaschen kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel (nach ca. 1 Stunde). In der zweiten Waschflasche war im Vergleich zur ersten nur unbedeutend Niederschlag, was auf eine vollständige Resorption des CO_2 schließen läßt. Bei einem Blindversuch vor Beginn der Belichtung, trat kein Niederschlag, nur eine leichte Trübung der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung auf. Das ausfallene BaCO_3 wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Das CO_2 konnte durch Säure in Freiheit gesetzt und durch Einleiten in Barytwasser erneut gefällt werden.

Die Produkte der Photooxygenierung in MeCN: Im Anschluß an die Abtrennung des CO_2 wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 20^\circ\text{C}$ abgezogen und der Rückstand über eine 40 cm Kieselgelsäule chromatographiert; Elution mit Ether/Petrolether (1 : 9). Außer Benzophenon (ausgehend von Tetraphenylallen) und Benzophenon + Acetophenon (ausgehend von Methyltriphenylallen) konnten keine weiteren Produkte isoliert werden. Die physikalischen und spektroskopischen Daten beider Ketone waren identisch mit denen authentischer Proben. Zuletzt wurde die Säule mit Methanol durchgespült. Dabei konnten 1,4 - 1,7 g einer harzigen Masse isoliert werden. Dieses Material gab für den Fall der Photooxygenierung von Methyltriphenylallen folgendes $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,70 - 2,57$ (m, breit), $6,67 - 7,70$ (m, breit). Es wurde nicht weiter untersucht.

Photooxygenierung in Aceton: 10 mmol Tetraphenylallen (3,44 g) bzw. Methyltriphenylallen (2,82 g) wurden in 200 ml Aceton mit t-Bu-DCA als Sensibilisator unter konstantem Durchblasen von Luft während 1 3/4 Stunden be-
lichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen 15°C abgezogen. Die Isolierung der Produkte gelang durch Chromatographie über 30 cm Kieselgel in einer wassergekühlten Säule. Eluiert wurde mit Ether in Pentan, beginnend mit 10 % Ether, dann 20 %, 30 %, 40 % Ether (jeweils 200 ml). Aufgefangen wurden 100 - 150 ml Fraktionen. In den Fraktionen 3 - 5 kamen Acetophenon und Benzophenon, während in den Fraktionen 5 und 6 ausschließlich das Dihydroperoxyketon 53 bzw. 54 in Form farbloser Kristalle anfiel. Letztere konnten durch Lösen in wenig Ether, Versetzen mit einem Mehrfachen an Pentan und Abkühlung im Kühlschrank umkristallisiert werden; Ausbeute (mit dem Material aus der Mutterlauge) 1,33 g (37 %) 54 bzw. 1,79 g (42 %) 53 als schön ausgebildete farblose Prismen.

53: Schmp. 97 - 98°C (Zers.)

Molekulargewicht (osmom. in Aceton): 421; Ber.: 426

$C_{27}H_{22}O_5$ (426,47): Gef. C 75,76 % H 5,29 %
Ber. C 76,04 % H 5,20 %

1H -NMR ($CDCl_3$, Normaltemperatur) δ = 7,18 (s, 20 arom. H), 8,33 (s, 2 OOH);

^{13}C -NMR (d_6 -Aceton, -40°C) δ = 99,83 (s), 127,88 (d), 130,18 (d), 128,27 (d),
139,48 (s), 207,09 (s);

IR (Nujol, cm^{-1}) ν = 3439 und 3346 s (OO-H), 1704 s (CO), 1493 s, 1447 s,
1416 m, 1134 m, 1056 m, 1036 m, 769 s, 740 s, 711 s,
698 s, 637 s;

UV (MeOH) λ_{max} = 319 (lg ϵ = 2,34).

54: Schmp. 97 - 98°C (Zers.);

Molekulargewicht (osmom. in Aceton): 337; Ber.: 364

$C_{22}H_{20}O_5$ (364,40) Gef. C 72,29 % H 5,65 %
Ber. C 72,51 % H 5,53 %

1H -NMR ($CDCl_3$, Normaltemperatur) δ = 1,90 (s, 3H, CH_3), 6,92 - 7,33 (m,

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Normaltemperatur) δ = 1,90 (s, 3H, CH_3), 6,92 - 7,33 (m, 15 arom. H), 7,42 (s, 1 OOH), 8,68 (s, 1 OOH);

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -Aceton, -40°C) δ = 20,39 (q), 92,83 (s), 99,58 (s), 128,21 - 129,77 (zahlreiche Signale der Phenylgruppen), 130,97 (d), 137,26 (s), 138,56 (s), 141,65 (s), 204,58 (s).

IR (Nujol, cm^{-1}) ν = 3429 und 3311 s (OO-H), 1702 s (CO), 1495 m, 1449 s, 1300 s, 1088 m, 1070 m, 840 m, 766 s, 721 s, 698 s;

UV (MeOH) $\lambda_{\text{max.}}$ = 313 nm ($\lg \epsilon$ = 2,57).

Benzophenon und Acetophenon konnten durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit authentischen Verbindungen identifiziert werden.

Titration der Dihydroperoxyketone nach Lit. 93 : In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 1,5 g Natriumhydrogencarbonat in 20 ml Eisessig vorgelegt und mit einer Lösung von 2 g KJ in 5 ml dest. Wasser versetzt. Sobald die CO_2 Entwicklung nachließ, brachte man die in ein Analysengläschen eingewogene Probe (0,12 - 0,14 mmol) zusammen mit dem Gläschen in die Lösung ein und sorgte durch Schwenken für eine gute Durchmischung der Probe mit der Eisessig/KJ-Lösung. Zur Vorsicht wurde zusätzlich zur CO_2 Entwicklung während dieser Vorgänge unter einer N_2 Atmosphäre gearbeitet. Dann verschloß man den Kolben und ließ ihn ca. 1/2 Stunde im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurde der Inhalt mit 50 ml dest. Wasser verdünnt und mit 0,02 N Natriumthiosulfatlösung titriert. Kurz vor Ende der Titration gab man 5 ml Stärkelösung zu und trierte bis zur Entfärbung. Die Angaben sind Mittelwerte aus drei Messungen.

Reduktion der Dihydroperoxyketone: Zu einer Lösung von 1,23 g NaJ (8,2 mmol) in 8 ml Methanol und 2 ml Eisessig gab man 0,82 mmol (352 mg 53 bzw. 300 mg 54) Dihydroperoxyketon. Es kam augenblicklich zur Abscheidung von J_2 . Man ließ den Ansatz 1/2 Stunde bei Raumtemperatur stehen und erwärmte dann noch 5 Min. auf dem Dampfbad. Anschließend wurde die Lösung auf dem Rotationsverdampfer bis auf etwa 2 ml eingengt, mit 50 ml gesättigter NaCl Lösung versetzt und zweimal mit Ether ausgeschüttelt. Die Ether-

phase wurde mit Bisulfit-Lösung und Bicarbonatlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man noch leicht verunreinigte Kristalle, die aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert wurden; Rohausbeute quantitativ.

Charakterisierung:

89: Schmp. 161 - 163°C aus Ethanol/Wasser; Ausbeute 65 %;

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (394,48): Gef. C 82,21 % H 5,62 %
Ber. C 82,06 % H 5,55 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 4,20 (s, 2H, OH), 7,21 (s, 20 arom. H);

IR (KBr cm^{-1}) ν = 3508 und 3420 s (OH), 3054 w, 1722 s, (CO), 1495 s, 1449 s, 1058 s, 722 m, 758 s, 732 s, 700 s, 656 s, 641 s;

UV (EtOH) λ_{max} = 315 nm ($\lg \epsilon$ = 2,67), 258 nm (Schulter, 3,17);

90: Schmp. 138 - 139°C aus Ligroin; Ausbeute 88 %;

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (332,40): Gef. C 79,63 % H 6,06 %
Ber. C 79,50 % H 6,06 %

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3340 s (OH), 1715 s (CO), 1494 m, 1448 s, 1172 m, 1146 m, 1073 m, 1043 m, 1028 m, 770 m, 719 s, 700 s;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,67 (s, 3H, CH_3), 3,85 (s, 2H, OH), 6,85 - 7,41 (m, 15 arom. H)

UV (EtOH) λ_{max} = 313 ($\lg \epsilon$ = 2,50), 258 nm (Schulter, 2,95).

Tetraphenyloxetanon 91: 150 mg 1.3-Dihydroxy-1.1.3.3-tetraphenyl-2-propanon 89 wurden in 8 ml Eisessig zusammen mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure für 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen 105 mg farblose Nadeln von Tetraphenyloxetanon 91 aus. Sie wurden abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen. Beim Aufarbeiten der Eisessiglösung erhielt man nochmals 25 mg 91; Ausbeute 130 mg (91 %). Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert; Schmp. 200 - 201°C; (Lit. 127: 199 - 201°).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (376,46): Gef. C 86,06 % H 5,43 %
Ber. C 86,15 % H 5,35 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 7,10 - 7,42 (m, 20H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3054 w, 1841 s (CO), 1492 s, 1451 s, 1120 s, 974 s, 960 s, 745 s, 699 s.

Photooxygenierung von Methyltriphenylallen in MeCN/Aceton: 2,85 g (10 mmol) Methyltriphenylallen wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 160 ml MeCN und 40 ml Aceton in Gegenwart von DCA und unter konstantem Durchblasen von Luft 45 - 60 Min. belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 15^{\circ}\text{C}$ abgezogen und der Rückstand über 40 cm Kieselgel in einer wassergekühlten Säule chromatographiert. Die Trennung der Produkte gelang durch Elution mit 10 - 40 % Ether in Pentan. In den Fraktionen 1 und 2 befand sich ein Gemisch aus Ausgangsmaterial und dem Addukt 55. Dieses Gemisch konnte anschließend durch eine weitere Chromatographie über eine 30 cm Kieselgelsäule und Elution mit 20 % Toluol in Petrolether getrennt werden. Man erhielt auf diese Weise 300 - 400 mg praktisch reines 2.2-Dimethyl-4-(1-phenylethyliden)-5.5-diphenyl-1.3-dioxolan 55. Bei einer Rückgewinnung von durchschnittlich 850 mg (30 %) Ausgangsmaterial war dies eine Ausbeute an 55 von 12 - 16%. Der Nachweis der übrigen Produkte, Acetophenon, Benzophenon und des Dihydroperoxyketons 54 erfolgte wie bereits weiter oben beschrieben.

Charakterisierung von 55: Schmp. $114 - 116^{\circ}\text{C}$ aus Methanol

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (356,47): Gef. C 84,23 % H 6,76 %
Ber. C 84,23 % H 6,78 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,37 (s, 6H, CH_3), 2,03 (s, 3H, CH_3), 6,44 - 6,81 (m, 5 arom. H), 7,04 (s, 10 arom. H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 20,60 (q), 27,65 (q), 88,66 (s), 109,34 (s), 110,22 (s), 125,24 (d), 127,21 (d), 127,30 (d), 128,85 (d), 140,21 (s), 142,78 (s), 148,96 (s);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 2993 m, 1673 m, 1491 m, 1257 s, 1223 s, 1138 s, 1012 s, 893 m, 763 s, 702 s;

Massenspektrum m/e = 356 (M^+ , 12 %), 298 (100 %), 283 (25 %), 270 (31 %), 255 (22 %), 221 (13 %), 220 (11 %), 165 (22 %);

Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von 55: Eine Lösung von 0,50 g (1,40 mmol) 55 wurde mit RB als Sensibilisator ($8 \cdot 10^{-4}$ M) in 20 ml Sauerstoff gesättigtem Aceton während 2,5 Stunden belichtet. Die Lösung nahm dabei

1,40 mmol Sauerstoff auf. Das Lösungsmittel wurde anschließend auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$ abgezogen, der Rückstand in 20 ml eisgekühltem CCl_4 aufgenommen und zweimal mit Eiswasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 zog man das Lösungsmittel erneut auf dem Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand, 2,2-Dimethyl-4-hydroperoxy-4-(1-phenyl-vinyl)-5,5-diphenyl-1,3-dioxolan 56 kristallisierte in farblosen, noch etwas verunreinigten Kristallen. Es wurde durch Lösen in wenig Ether, Versetzen mit einem Mehrfachen an Pentan und Abkühlen im Eisschrank umkristallisiert. Man erhielt so 380 mg (70 %) farblose, schön ausgebildete Prismen, die sich bei Raumtemperatur rasch gelb färbten. Spontane Zersetzung trat bei $68 - 70^{\circ}\text{C}$ ein.

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (388,46);	Gef.	C 77,47 %	H 6,31 %
	Ber.	C 77,30 %	H 6,23 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_2 , -10°C) δ = 1,72 (s, 3H, CH_3), 1,79 (s, 3H, CH_3), 5,27 (d, 1 olef. H, $J=1,6$ Hz), 5,93 (d, 1 olef. H, $J=1,6$ Hz), 6,63 - 6,82 (m, 2 arom. H), 6,89 - 7,28 (m, 13 arom. H), 8,01 (s, 1H, OOH).

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3488 s (OO-H), 3067 m, 2985 m, 2933 w, 1494 s, 1448 s, 1386 s, 1051 s, 925 s, 902 s, 765 s, 700 s.

Zersetzung von 56: Eine Lösung von 300 mg 56 in 10 ml CCl_4 wurde einen Tag bei Raumtemperatur stehen gelassen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welches man direkt von dieser Lösung aufnahm, waren die Signale von 56 verschwunden, dafür beobachtete man die Signale von Aceton, Benzophenon und α -Phenylacrylsäure. Letztere konnte durch Ausschütteln mit 2n NaOH abgetrennt und isoliert werden. Benzophenon wurde nach dem Eindampfen der CCl_4 -Phase als Rückstand erhalten.

α -Phenylacrylsäure: Schmp. $104 - 106^{\circ}\text{C}$ aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$; (Lit. 168: $106 - 107^{\circ}\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 5,98 und 6,50 (d, je 1 H, $J=1\text{Hz}$, olef. H), 7,35 (m, 5H, Phenyl).

Photooxygenierung von Tetraphenylallen in MeCN/Cyclopentanon: 3,44 g (10 mmol) Tetraphenylallen wurden in einem Gemisch aus 130 ml MeCN und 70 ml Cyclopentanon in Gegenwart von Sauerstoff und t-Bu-DCA bis zum quantitativen Umsatz des Ausgangsmaterials belichtet. Von der Belichtungslösung wurden 10 ml entnommen und auf dem Rotationsverdampfer (Badtemperatur 20°C) möglichst weitgehend vom MeCN bereit. Cyclopentanon ließ sich unter diesen Bedingungen nur wenig entfernen. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum vom Rückstand war trotz des Vorhandenseins großer Mengen Cyclopentanon klar die Umsetzung zu etwa 50 % Dihydroperoxyketon 53 neben Benzophenon erkennbar. Um eine Aussage machen zu können inwieweit δ -Valerolacton entstanden war, mußte das gesamte Cyclopentanon aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dies geschah destillativ über eine kurze Vigreuxkolonne bei Normaldruck (Badtemperatur bis 180°C) unter Heranziehung der verbliebenen 190 ml Belichtungslösung. Anschließend wurde der Rückstand ^1H -NMR-spektroskopiert. Ein Multiplett sehr geringer Intensität bei 4,05 nm wies tatsächlich auf die Bildung von polymerisiertem Valerolacton hin. Die Integration über dieses Signal und über die Phenylgruppen ergab eine Ausbeute von etwas weniger als 5 % bezogen auf das eingesetzte allen. Demgegenüber wurden 250 mg δ -Valerolacton, die in einer unabhängigen Belichtung unter den selben Bedingungen vorher zugesetzt wurden, wieder quantitativ entdeckt.

VI.5.2.2. Analytik

Sonstige Belichtungen, insbesondere die zur Untersuchung des Mechanismus der Dihydroperoxyketonbildung, diese umfassen Belichtungen in diversen Lösungsmitteln (Nitromethan, Diethylketon u.a.) oder Belichtungen in Gegenwart verschiedener Zusätze z.B. Cyclopentanon, 1.1.1-Trifluoracetone, Pinakolin, Pyridin-N-oxid, oder die Photooxygenierung von Diphenylketen wurden im analytischen Maßstab durchgeführt. Die Sauerstoffakzeptoren Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen kamen durchwegs in Mengen von 0,5 mmol, d.h. bei 20 ml Lösung 0,025 M/l, zum Einsatz mit entweder DCA ($2 \cdot 10^{-4}$ M) oder t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) als Sensibilisator. Die Belichtungsdauern in der analytischen Apparatur für die Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen bis zu einem Umsatz >95 % betrugen 1,5 h mit t-Bu-DCA und 3 h mit DCA als Sensibilisator. Diphenylketen (synthetisiert nach Lit. 169) wurde in Konzentrationen von 0,05 M photooxygeniert.

Die Bestimmung der Produktverteilungen erfolgte aus dem Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bei Badtemperaturen $< 20^{\circ}\text{C}$ meist ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration über geeignete Peaks.

Die Produktverteilungen ebenso wie die absoluten Ausbeuten an Ketonen bei der DCA - sensibilisierten Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen in Aceton und MeCN wurden gaschromatographisch ermittelt. Die Dihydroperoxyketone konnten dabei allerdings nicht erfaßt werden. Sie tauchten in Form ihrer Zersetzungsprodukte, der Ketone, auf. Als interner Standard diente Octadecan, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels zum Rückstand hinzugewogen wurde. Das Gemisch wurde daraufhin in wenig Methylenchlorid gelöst und in den Gaschromatographen eingespritzt.

Bedingungen:

Säule: 5fx1/8 inch OV 101 (1,5 %) auf Chromosorb W;

Trägergas N_2 : 27 ml/Min.

Säulentemperatur: $110 - 290^{\circ}\text{C}$, geregelt mit linearem Temperaturprogramm, $20^{\circ}/\text{Min}$;

Injektortemperatur: 310°C

Detektortemperatur: 350°C

Die Auswertung erfolgte nach der Näherung Peakhöhe x Breite in halber Höhe unter Heranziehung der zuvor ermittelten Korrekturfaktoren der einzelnen Komponenten relativ zu Octadecan.

VI.5.3. Zersetzung der Dihydroperoxyketone

Die Zersetzung der Dihydroperoxyketone 53 bzw. 54 wurde in einem 5 ml Rundkölbchen, das über eine Schliiffverbindung in ein T-Stück mündete, an dessen einem Ende ein Septum und an dessen anderem Ende ein aufgesetzter Luftballon das Reaktionsgefäß dicht abschloß, durchgeführt.

Thermische Zersetzung: 0,50 g 53 bzw. 54 wurden, gelöst in 2 ml 2-Butanol, in dem Kölbchen vorgelegt. Die Anordnung wurde erst über das Septum mit Hilfe einer eingeführten Kanüle am Wasserstrahlvakuum evakuiert, Dann erhitze man den Kolben im Wasserbad bis zum Sieden des Wassers und beließ ihn 10 Minuten bei dieser Temperatur. Noch während die Lösung heiß war entnahm man mit einer gasdichten Spritze über das Septum eine Gasprobe und analysierte sie im Gaschromatographen.

Basenkatalysierte Zersetzung: 0,50 g 53 (1,17 mmol) bzw. 54 (1,37 mmol) wurden in 1 ml MeOH gelöst und im Eisbad abgekühlt. Nachdem die Anordnung wie beschrieben evakuiert worden war, fügte man zu dieser Lösung mittels einer Spritze über das Septum 80 mg KOH (1,43 mmol) gelöst in 1 ml MeOH hinzu. Nach Abflauen der augenblicklich einsetzenden Gasentwicklung nahm man den Kolben aus dem Eisbad und ließ ihn noch 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wurde mit einer Spritze über das Septum solange konz. H_2SO_4 zugetropft, bis die Lösung bei weiterem Zutropfen nicht mehr aufschäumte. Dann entnahm man wiederum eine Gasprobe und analysierte sie gaschromatographisch.

Der flüssige Rückstand bei den Zersetzungen wurde jeweils in 20 ml Ether aufgenommen und dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Aus der Etherphase ließen sich Benzophenon bzw. Benzophenon und Acetophenon isolieren. Die Identifizierung der Ketone gelang an Hand der gaschromatographischen Retentionszeiten und an Hand der spektroskopischen Daten.

Bedingungen zur gaschromatographischen Analyse der CO/CO_2 -Gemische: Die Säule mußte eine Trennung von CO und CO_2 untereinander sowie beider Gase von Luft (N_2 , O_2) gewährleisten. Diese Forderung erfüllte eine 6m x 1/8 inch Säule gepackt mit Kieselgel (Fa. Latek).

Trägergas He: 21 ml/Min.

Druck: 2,5 bar

Säulentemperatur: 30 - 100°C manuell hochgeregelt, um die Retentionszeit des CO_2 zu verkürzen.

Injektortemperatur: 150°C

Detektortemperatur: 200°C

VI.5.4. Addukte mit Nukleophilen

1.1.3.3-Tetraphenylacetone 58: Eine Lösung von 1,72 g (5 mmol) Tetraphenylallen in einem Gemisch aus 195 ml Aceton und 5 ml Wasser wurde in Gegenwart von t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) 5 h unter N_2 belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach erneutem Abdampfen des Lösungsmittels fielen farblose Kristalle von 1.1.3.3-Tetraphenylacetone 58 an, die mit t-Bu-DCA noch etwas verunreinigt waren. Sie wurden aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute um die 90 %. Schmp. 134,5 - 135,5°C (Lit. 170: 133 - 134°C aus EtOH).

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 5,21 (s, 2H), 6,98 - 7,34 (m, 20 arom. H).

1.1.3-Triphenyl-2-butanone 59: 2,82 g (10 mmol) Methyltriphenylallen wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 195 ml Acetonitril und 5 ml Wasser in Gegenwart von t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) 5 h unter N_2 belichtet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, das zur Abtrennung vom Sensibilisator und von etwas Ausgangsmaterial über eine 20 cm Kieselgelsäule chromatographiert wurde (Elution mit 10 % Ether in Petrolether). 1.1.3-Triphenyl-2-butanone 59 konnte so rein in einer Ausbeute um 80 % als ein nur schwer kristallisierendes Öl erhalten werden. Die Kristallisation gelang durch Abkühlen einer ethanolischen Lösung im Eisschrank; farblose Nadeln vom Schmp. 42 - 44°C, die beachtliche Mengen Ethanol eingeschlossen enthalten, das sich weder durch Trockenmittel (P_2O_5) noch im Vakuum entfernen ließ. Die Abtrennung des Ethanols gelang letztlich durch Schmelzen der Nadeln im Hochvakuum. Schmp. 45 - 47°C;

$C_{22}H_{20}O$ (300,403): Gef. C 88,32 % H 6,56 %
Ber. C 87,96 % H 6,71 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,38 (d, J = 7 Hz, CH_3), 3,87 (q, J = 7 Hz, 1 H), 5,12 (s, 1 H), 6,73 - 6,97 (m, 2 arom. H), 6,97 - 7,37 (m, 13 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3062 m, 3027 m, 2975 m, 2931 w, 1718 s (CO), 1599 m, 1496 s, 1452 s, 1034 s, 729 s, 699 s.

1.1.3.3-Tetraphenyl-2-methoxy-propen 60: 3,44 g (10 mmol) Tetraphenylallen wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml Methanol und 100 ml Methylenchlorid mit t-Bu-DCA als Sensibilisator ($1 \cdot 10^{-3}$ M) über Nacht unter N_2 belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein allmählich kristallisierendes Öl aus 1.1.3.3-Tetraphenyl-2-methoxypropen 60, das zur Abtrennung des Sensibilisators zweimal aus Ethanol umkristallisiert wurde; Ausbeute um die 80 %. Spuren von Ausgangsmaterial ließen sich nur säulenchromatographisch (Elution mit 20 % Toluol in Petrolether) völlig abtrennen. Schmp. 151 - 152,5°C.

$C_{28}H_{24}O$ (376,503): Gef. C 89,67 % H 6,20 %
Ber. C 89,33 % H 6,43 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 3,13 (s, OCH_3), 5,00 (s, 1H), 7,21 (s, 20 arom. H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 53,43 (d), 60,88 (q), 125,76; 126,24; 126,49; 126,76; 128,00; 128,09; 128,27; 128,61; 129,03; 129,82; 130,21; 140,42 (s), 141,81 (s), 142,08 (s), 157,14 (s);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 3054 w, 3020 w, 2938 w, 1621 m, 1599 m, 1493 s, 1451 m, 1210 s, 1038 s, 741 s, 705 s, 595 s;

Massenspektrum m/e = 376 (M^+ , 100 %), 344 (M^+ MeOH, 59 %), 315 (m^* , 376 $\longrightarrow$ 344), 267 (17 %), 194 (11 %), 167 (68 %), 166 (24 %), 165 (51 %), 152 (32 %), 121 (42 %), 105 (9 %). Zu den spektroskopischen Daten zu 60 vgl. Lit.96.

Addition von Methanol an Methyltriphenylallen: Eine Lösung von 2,82 g (10 mmol) Methyltriphenylallen in einem Gemisch aus 100 ml Methanol und 100 ml Methylenchlorid wurde in Gegenwart von t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$ M) über Nacht unter N_2 belichtet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand, der aus den Produkten 61a, 61b und 62 neben wenig Ausgangsmaterial bestand, über eine 30 cm Kieselgelsäule chromatographiert (Elution mit 20 - 25 % Toluol in Petrolether). Die Produkte 61a, 61b und 62 ließen sich auf diese Weise sowohl vom Sensibilisator und vom Ausgangsmaterial, als auch untereinander auftrennen. Zur Kristallisation gebracht werden konnte jedoch nur die Hauptkomponente, vermutlich E-1.3.3-Triphenyl-3-methoxy-2-buten 61a. Sie läßt sich aus Ethanol bei Abkühlen der Lösung im Eisschrank umkristallisieren. Ausbeute an 61a: 1,45 g entsprechend 51 % unter Berücksichtigung, daß das nicht umgesetzte

Ausgangsmaterial (10 %) wieder quantitativ zurückgewonnen wurde.

61a: Schmp. 72 - 73°C aus Ethanol;

$C_{23}H_{22}O$ (314,43): Gef. C 87,94 % H 7,00 %
Ber. C 87,86 % H 7,05 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,08 (s, 3H, CH_3), 2,73 (s, 3H, OCH_3), 5,35 (s, 1H),
7,27 (m, 15H);

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 19,57 (q), 52,67 (d), 60,43 (q), 119,73 (s), 126,27 (d),
128,00 (d), 128,12 (d), 128,45 (d), 129,18 (d), 141,81
(s), 141,96 (s), 153,93 (s);

Ir (KBr, cm^{-1}) ν = 3021 m, 2929 m, 2832 w (OCH_3), 1599 m, 1493 s, 1447 m,
1200 s, 1090 s, 1028 m, 1006 m, 742 s, 725 s, 710 s,
699 s, 607 s;

Massenspektrum m/e = 314 (M^+ , 100 %), 299 ($M^+ - CH_3$, 11 %), 282 ($M^+ -$
 OCH_3 , 46 %), 267 (29 %), 237 (5 %), 205 (11 %),
191 (9 %), 167 (39 %), 165 (28 %), 152 (14 %),
135 (12 %), 132 (22 %), 121 (22 %), 105 (29 %),
104 (21 %).

61b:

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 2,04 (s, 3H, CH_3), 3,20 (s, 3H, OCH_3), 4,95 (s, 1H),
7,15 (s, 15H);

62:

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,49 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 3,20 (s, 3H, OCH_3), 3,82
(q, J = 7 Hz, 1H), 7,20 (m, 15H).

Hydrolyse des Produktgemisches aus 61a, 61b und 62: lg des als Öl vorliegen-
den Produktgemisches aus 61a, 61b und 62 wurde in einem Gemisch aus
40 ml Ethanol, 10 ml Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure 15 Minuten
auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Ethanol weitgehend
abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und zweimal
mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesium-
sulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Im Rückstand war
als einziges Produkt 1.1.3-Triphenyl-2-butanon 59 vorzufinden. Die spektros-

kopischen Daten stimmen mit denen von 59 überein, das durch Wasseranlagerung an Methyltriphenylallen gewonnen wurde.

1.1.3-Triphenyl-2-indanon 64: 1,72 g (5 mmol) Tetraphenylallen und 2,50 g (25 mmol) Pyridin-N-oxid wurden in einem Gemisch aus 130 ml Acetonitril und 70 ml Methylenchlorid mit t-Bu-DCA als Sensibilisator ($1 \cdot 10^{-3}$ M) 20 h unter N_2 belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, der dunkelbraun gefärbte Rückstand in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel erneut abgezogen. Zurück blieb ein braun gefärbtes Öl, das einer Chromatographie über eine 30 cm Kieselgelsäule unterworfen wurde (Elution mit 10 % Ether in Petrolether). Das 1.1.3-Triphenyl-2-indanon befand sich in den ersten Fraktionen, wo es als farbloses Öl anfiel. Beim Umkristallisieren aus Methanol fielen farblose Prismen vom Schmelzpunkt 104 - 106°C an (Lit. 99; 106 - 109°C); Ausbeute 60 - 65 %.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 4,80 (s, 1H), 6,89 - 7,39 (m, 19 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1753 s (CO), 1494 m, 761 m, 697 s;

1.3 -Diphenyl-1-methyl-2-indanon 65: 2,82 g (10 mmol) Methyltriphenylallen und 2,5 g (25 mmol) Pyridin-N-oxid wurden in 200 ml Acetonitril in Gegenwart von t-Bu-DCA ($1 \cdot 10^{-3}$) 6 h unter N_2 belichtet. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Isolierung von 64. Die Hauptkomponente ist 1.3-Diphenyl-1-methyl-2-indanon 64, das in Ausbeuten zwischen 50 und 55 % isoliert werden konnte. Es schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ethanol bei 163 - 165°C.

$C_{22}H_{18}O$ (298,39): Gef. C 88,43 % H 6,13 %

Ber. C 88,56 % H 6,08 %

1H -NMR ($CDCl_3$) δ = 1,78 (s, CH_3), 4,73 (s, 1H), 6,96 - 7,39 (m, 14 arom. H);

IR (KBr, cm^{-1}) ν = 1754 ss (CO), 1489 m, 1452 m, 1442 m, 1015 m, 765 m, 752 s, 722 s, 701 s;

Massenspektrum m/e = 298 (M^+ , 43 %), 270 ($M^+ - CO$, 41 %), 255 (100 %), 193 (19 %), 192 (38 %), 178 (27 %), 165 (8 %), 126 (11 %), 91 (8 %).

VI.5.5. Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Allenen

Analytische Belichtungen: Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen wurden in Konzentrationen von 0,025 M (entsprechend 0,5 mmol Allen) in 20 ml O_2 -gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril und Aceton mit TPP bzw. RB (jeweils $8 \cdot 10^{-4}$ M) als Sensibilisator belichtet. Die Umsetzung konnte durch Messung des O_2 -Verbrauchs verfolgt werden. Im Anschluß an die Belichtung wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 15^\circ C$ abgezogen und der Rückstand 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Tetramethylallen, Trimethylallen und 1.1-Dimethylallen wurden in Konzentrationen von normalerweise 0,05 M (entsprechend 1 mmol Allen) ausschließlich in CCl_4 (20 ml) mit TPP ($8 \cdot 10^{-4}$ M) als Sensibilisator photooxygeniert. Neben der Messung der O_2 -Aufnahme zogen wir auch die direkte 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Belichtungslösung durch Probenentnahme zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs heran. Auf diesem Weg wurde dann die Produktverteilung durch Integration über geeignete Peaks bestimmt.

Bei der Ermittlung der Konkurrenzkonstanten wurden die Allene in Konzentrationen von 0,1 M und Tri-*t*-butylphenol in einer Konzentration von 0,05 M zusammen mit 1.2-Dibromethan als NMR-Standard eingewogen. Da das Lösungsmittel CCl_4 war, ließen sich die Konzentrationsabnahmen an Allen und Tri-*t*-butylphenol zu verschiedenen Zeitpunkten durch direkte 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Belichtungslösung nach einer Probenentnahme bestimmen.

Isolierung der Photooxygenierungsprodukte

Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen: 7,5 mmol Allen wurden in 150 ml CCl_4 in Gegenwart von O_2 und TPP 15 - 20 h belichtet. Das Lösungsmittel wurde auf dem Rotationsverdampfer abgezogen und die Produkte Benzophenon bzw. Acetophenon wie in Abschnitt VI.5.2.2. beschrieben isoliert und identifiziert.

Photooxygenierung von Tetramethylallen, Trimethylallen und 1.1-Dimethylallen:

Eine Lösung von 0,03 Mol Allen in 150 ml CCl_4 wurde in Gegenwart von TPP und Sauerstoff (gesättigte Lösung) 10 - 20 h belichtet. Gegebenenfalls war nachträgliche Zugabe von TPP notwendig, da dieses ausbleichte. Unmittelbar nach der Belichtung wurde das CO_2 , wie weiter oben ausführlich dargelegt, ausgetrieben und als Bariumcarbonat nachgewiesen. Anschließend fügte man zur Belichtungslösung eine Spatelspitze Hydrochinon als Radikalfänger hinzu und unterwarf die Lösung zum Zwecke der Abtrennung des Acetons einer Destillation an einer 1 m Drehbandkolonne. Das Aceton ließ sich bei behender Durchführung der Destillation weitgehend im Vorlauf zusammen mit etwa 0,5 ml CCl_4 anreichern. Diese Fraktion wurde direkt zur ^1H -NMR- und IR- spektroskopischen Identifizierung des Acetons sowie zur Identifizierung desselben als 2.4-Dinitrophenylhydrazon herangezogen.

^1H -NMR (CCl_4) δ = 2,06 (s, 6H);

IR (Film zw. NaCl) ν = 1723 s, 1363 s, 2119 s;

2.4-Dinitrophenylhydrazon: 125 - 126°C aus EtOH (Lit. 171 : 128°C).

Im Anschluß daran wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen 10°C bis auf einen Rest von 2 - 3 ml Lösung im Vakuum abgezogen. Dabei waren Verluste an den Produkten 93 und 95 wegen deren Flüchtigkeit unvermeidlich. Das restliche CCl_4 wurde über eine 10 cm Mikrovigreuxkolonne im leichten Vakuum (ca. 100 Torr) abdestilliert. Den Rückstand behandelte man nun individuell weiter.

Photooxygenierungsprodukte des Tetramethylallens: In den verbliebenen 1,5 - 2 ml Produktgemisch wurde durch Vakuumdestillation (Badtemperatur 80 - 100°C) erst bei 110 Torr das 2.4-Dimethyl-1.4-pentadien-3-on 93 und dann bei 11 Torr 2.4-Dimethyl-4-hydroxy-1-penten-3-on 92 abgetrennt. Die beiden Komponenten mußten noch jeweils zweimal im Mikrokölbchen destilliert werden, um ausreichende Reinheit zu erreichen. Der Destillationsrückstand - er repräsentierte den Hauptanteil von ca. 1 g - stellte eine viskose harzige Masse dar, dessen spektroskopische Daten für einen uneinheitlichen polymeren Körper sprechen.

92: Sdp. 58 - 60°C/11 Torr (Lit. 48: 59 - 60°C/8 Torr);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,51 (s, 6H), 1,95 (m, 3H), 4,13 (s, 1 OH); 5,85 (m, 1H),
6,00 (m, 1H);

IR (Film zw. NaCl) ν = 3474 s (OH), 2979 s, 2934 m, 1664 und 1653 s (CO),
1051 s, 967 s;

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 125 - 126°C aus EtOH;

Sämtliche Daten stimmen überein mit denen einer Probe von 92, die nach Lit. 48 synthetisiert wurde; vgl. dazu auch die dort angegebenen spektroskopischen Daten.

93: Sdp. 73 - 74°C/110 Torr (Lit. 130, 75°C/115 Torr);

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,94 (m, 6H), 5,69 (m, 4H);

IR (KBr) ν = 3094 w, 2982 m, 2959 m, 2924 m, 1653 und 1626 s (CO), 1065 s,
933 s, 817 m;

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 147 - 148°C aus EtOH (Lit. 130: 147°C).

Sämtliche Daten stimmen überein mit denen einer Probe von 93, die nach Lit. 130 synthetisiert wurde; vgl. dazu auch die dort angegebenen Daten. Bei der unabhängigen Synthese zeigte sich die hohe Tendenz zur Polymerisation von 93.

Photooxygenierungsprodukte des Trimethylallens: Nach Abdestillieren des CCl_4 blieben ca. 2 ml Rückstand, aus denen im Vakuum zuerst bei 100 Torr 2-Methyl-1,4-pentadien-3-on 95 und anschließend bei 14 Torr 2-Methyl-4-hydroxy-1-penten-3-on 96 destillativ abgetrennt werden konnten. Jeweils zwei weitere Destillationen im Mikromaßstab waren erforderlich um die Produkte 95 und 96 einigermaßen rein zu erhalten. Dennoch ließ sich 95 wegen seiner relativ hohen Flüchtigkeit und auf Grund der geringen Substanzmengen nicht vollständig von CCl_4 befreien. Als Destillationsrückstand erhielt man ca. 1 g einer viskosen, in der Kälte glasig erstarrenden Masse, die vermutlich ein Polymer darstellt.

96: Sdp. 45 - 50°C (kann nicht genauer angegeben werden)/14 Torr;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ = 1,36 (d, J = 7 Hz, 3H), 1,94 (d, J = 1,5 Hz, 3H),
3,81 (s, 1 OH), 4,91 (q, J = 7 Hz, 1H), 5,94 (m, 2H);

IR (Film zw. NaCl) ν = 3470 s (OH), 2983 s, 2935 s, 1718 und 1680 s (CO),
1058 s, 947 m, 896 m;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 17,87 (q), 22,56 (q), 68,54 (d), 126,33 (t), 141,21 (s),
203,75 (s);

95:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ = 6,83 (dd, J = 17 Hz und 10 Hz, 1H); 6,18 (dd, J = 17 Hz
und 2 Hz, 1H), 5,82 (s, verbreitert, 1H), 5,71 (m, 1H),
5,63 (dd, J = 10 Hz und 2 Hz, 1H), 1,90 (m, CH_3); in
Übereinstimmung mit Lit. 131.

Photooxygenierungsprodukte des 1.1-Dimethylallens: Nach dem Abziehen des
Lösungsmittels wurde der Rückstand, ca. 1,5 ml, im Vakuum bei 13 Torr
destilliert. Dabei ging 2-Methyl-4-hydroxy-1-buten-3-on 98 bei einer
Siedetemperatur von 48 - 53°C über. Der Destillationsrückstand machte
auch hier ca. 1 g einer harzigen Masse aus. Durch eine weitere Destillation
konnte 98 hinlänglich rein erhalten werden. Bei höheren Temperaturen
($>100^\circ\text{C}$) wandelt sich 98 nach den vorläufigen Beobachtungen in einen
bisher nicht identifizierten, leicht sublimierten Festkörper um.

98: Sdp. 50 - 52°C/13 Torr;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ = 1,90 (d, J = 1,5 Hz, 3H), 4,13 (s, 1 OH), 4,43 (s, 2H),
5,74 (m, 1H), 5,85 (s, verbreitert, 1H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 17,14 (q), 64,45 (t), 125,27 (t), 141,33 (s), 199,54 (s);

IR (Film zw. NaCl) ν = 3457 s (OH), 2985 m, 2929 m, 1723 und 1685 s (CO),
1049 s, 945 m;

Massenspektrum m/e = 100 (M^+ , 8 %), 71 (7 %), 69 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$, 40 %), 59
($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$, 17 %), 43 (29 %), 41 (C_3H_5^+ , 100 %), 39
(34 %), 31 (CH_3O^+ , 21 %).

Photooxygenierung von 2.4.6-Tri-t-butylphenol 99: Eine Lösung von 1 mmol 2.4.6-Tri-t-butylphenol in 20 ml CCl_4 wurde in Gegenwart von TPP und O_2 8 h belichtet. Während dieser Zeit nahm die Lösung genau 1 mmol Sauerstoff auf. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf dem Rotationsverdampfer bei Badtemperaturen $< 15^\circ\text{C}$ abgezogen und der Rückstand spektroskopiert. Es war quantitativ 2.4.6-Tri-t-butyl-4-hydroperoxy-2.5-cyclohexadienon 100 entstanden. Das Rohprodukt wurde nicht weiter gereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ = 0,94 (s, 9H), 1,22 (s, 18H), 6,55 (s, 2H), 7,67 (s, 1 OOH); in Übereinstimmung mit Lit. 133.

VII. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Beiträge zur Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung von Alkenen und Allenen geleistet.

9.10-Dicyanoanthracen kann im angeregten Zustand, $^1\text{DCA}^*$, mit Elektronendonoren, z. B. Alkenen, einen Elektronen-Transfer unter Bildung der Radikationen DCA^- und Donor^+ eingehen. Damit der Elektronen-Transfer mit $^1\text{DCA}^*$ exotherm wird, darf das Oxidationspotential des Donors nicht größer als ca. 2 V sein. Ist Sauerstoff anwesend, so sind oxygenierte Produkte zu erwarten. Die erzielten Ergebnisse im Einzelnen:

1. Am Beispiel der Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten und Limonen konnte gezeigt werden, daß DCA in unpolaren und in polaren Lösungsmitteln ein wirkungsvoller Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator ist. H-Abstraktion, d. h. Oxygenierung nach dem Mechanismus der Autoxidation tritt bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung dieser Olefine nicht auf.
2. Bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von cis- und trans- α,α' -Dimethylstilben in Acetonitril entstehen neben dem Singulett-Sauerstoff Produkt (das Hydroperoxid der En-Reaktion) auch die Produkte der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung (Ketone, Epoxide u.a.). Die Konkurrenz beider Mechanismen wurde durch Variation der Reaktionsbedingungen und deren Einfluß auf das Produktverhältnis überzeugend demonstriert. Die Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung wird durch eine hohe Sauerstoffkonzentration sowie durch Zusätze, die das Intersystem Crossing erhöhen, begünstigt, während die Elektronen-Transfer-Photooxygenierung durch eine hohe Olefinkonzentration und durch die Gegenwart von Elektronen-Transfer-Vermittler favorisiert wird (indirekter Elektronen-Transfer).
3. Wir haben auch in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril keinen Hinweis darauf, daß die En-Reaktion, d. h. die Bildung der Allylhydroperoxide über einen Elektronen-Transfer-Mechanismus ablaufen kann, weder bei der DCA-sensibilisierten Photooxygenierung von 2-Methyl-2-buten und Limonen, noch bei der von cis- und trans-Dimethylstilben.

4. Die Fluoreszenzlöschung von DCA durch die Olefine 2-Methyl-2-buten, Limonen und cis- und trans-Dimethylstilben sowie durch Anisol und $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ wurde in Acetonitril und teilweise auch in Tetrachlorkohlenstoff gemessen. Aus den Stern-Vollmer-Auftragungen werden die Fluoreszenzlöschkonstanten berechnet. Sie erreichen in Acetonitril diffusionskontrollierte Werte. Die Oxidationspotentiale der genannten Verbindungen wurden bestimmt und daraus die Freien Energien für einen Elektronen-Transfer berechnet. Die gemessenen Fluoreszenzlöschkonstanten stimmen ausgezeichnet mit denen überein, die nach einer empirischen Beziehung für eine Elektronen-Transfer-Fluoreszenzlöschung berechnet wurden.
5. Mit einer von Gollnick abgeleiteten Kinetik wird die konkurrierende Singulett-Sauerstoff- und Elektronen-Transfer-Photooxygenierung beschrieben. Mittels dieser werden f_{rs}^f -Werte bestimmt, die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Löschung von $^1\text{DCA}^*$ zur Bildung von Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsprodukten führt. Die berechneten Anteile der P_{I} - und P_{II} -Photooxygenierung stimmen gut mit dem Experiment überein. Ebenso korrelieren die als Funktion der Olefinkonzentration berechneten Quantenausbeuten ausgezeichnet mit den experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten.
6. Die DCA sensibilisierte cis/trans-Isomerisierung der Dimethylstilbene in Tetrachlorkohlenstoff läuft vermutlich über einen Exciplex ab. Der Exciplex zwischen $^1\text{DCA}^*$ und cis-Dimethylstilben in Tetrachlorkohlenstoff wurde spektroskopiert.
7. Elektronenreiche 1,1-Diarylethylene und N-Vinylcarbazol sind schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren. Unter den Bedingungen der Elektronen-Transfer-Photooxygenierung entstehen 1,2-Dioxane neben geringen Mengen Keton.
8. Ein Kettenmechanismus über Radikationen wird für die Bildung der 1,2-Dioxane aus 1,1-Diarylethylenen vorgeschlagen. Er wird durch Quantenausbeuten von bis zu 15 gestützt. Bei der Dioxanbildung aus N-Vinylcarbazol tritt das Cyclobutandimere als isolierbares Zwischenprodukt auf. Keine Cyclobutanbildung wird dagegen bei den elektronenreichen 1,1-Diarylethylenen gefunden.

9. Die 1.2-Dioxane werden durch Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium in die 1.4-Diole bzw. deren Dehydratisierungsprodukte, die Tetrahydrofurane überführt. Durch Dehydratisierung der 1.4-Diole und der Tetrahydrofurane in Gegenwart von Mineralsäuren gelangt man zu Tetraarylbutadienen.
10. Bei der Photooxygenierung von Tetraphenylallen und Methyltriphenylallen in Acetonitril werden die entsprechenden Ketone, Benzophenon bzw. Acetophenon sowie CO_2 und polymeres Material erhalten. Führt man dieselben Belichtungen in Aceton als Lösungsmittel durch, so treten neben kleineren Mengen derselben Produkte als Hauptkomponenten α, α' -Dihydroperoxyketone auf. Verbindungen diesen Typs sind neu. Sie wurden in Substanz isoliert und charakterisiert.
11. Über den Mechanismus der Bildung der Dihydroperoxyketone wird spekuliert. Vorgeschlagen wird ein Oxyallyl-Zwitterion als Zwischenstufe. Einen Hinweis darauf liefert das Nebenprodukt 2.2-Dimethyl-4-(1-phenyl-ethyliden)-5.5-diphenyl-1.3-dioxolan, das bei der DCA sensibilisierten Photooxygenierung von Methyltriphenylallen in dem Lösungsmittelgemisch Acetonitril/Aceton (4 : 1) gefunden wird. Es kann als Additionsprodukt von Aceton an das Oxyallyl-Zwitterion aufgefaßt werden.
12. Die Dihydroperoxyketone zerfallen in Lösung bei der thermischen Zersetzung zu den Ketonen und CO und bei der basenkatalysierten Zersetzung zu den Ketonen und CO_2 . Sind fluoreszierende Verbindungen anwesend, so beobachtet man bei der basenkatalysierten und in abgeschwächter Form auch bei der thermischen Zersetzung indirekte Chemilumineszenz. Für die indirekte Chemilumineszenz ist vermutlich ein CIEEL-Mechanismus verantwortlich. Die Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute vom Oxidationspotential der Fluoreszenzkomponente deutet darauf hin.
13. Die Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung von Tetraphenylallen, Methyltriphenylallen sowie von Tetramethylallen, Trimethylallen und 1.1-Dimethylallen wurde untersucht. Tetraphenylallen ist nahezu unreaktiv gegenüber Singulett-Sauerstoff. Methyltriphenylallen wird

nur langsam oxygeniert. Die Methylsubstituierten Allene sind ebenfalls mäßige bis schlechte Singulett-Sauerstoff-Akzeptoren. Die Quantenausbeute für die Photooxygenierung des Tetramethylallens, des reaktivsten der hier genannten, erreicht in Tetrachlorkohlenstoff mit TPP als Sensibilisator ca. 10^{-2} . Die Produkte leiten sich ab von der primären [2+2]-Cycloaddition und der En-Reaktion von Singulett-Sauerstoff an die allenische Doppelbindung.

14. Die relativen Reaktivitäten der methylsubstituierten Allene gegenüber Singulett-Sauerstoff wurden durch Konkurrenzversuche mit Tri-t-butylphenol als Konkurrenzpartner, das ebenfalls nur ein mäßiger Singulett-Sauerstoff-Akzeptor ist, untersucht. Dem Tri-t-butylphenol kam dabei gleichzeitig die Funktion eines Radikalfängers zu. Die Reaktivitätsreihe ist in Einklang mit dem elektrophilen Charakter des Singulett-Sauerstoffs.
15. Um einen Elektronen-Transfer-Sensibilisator mit besseren Lösungseigenschaften als DCA zur Verfügung zu haben, wurde 2-t-Butyl-9.10-dicyan-anthracen synthetisiert und bezüglich seiner spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert. Durch Synthese und Charakterisierung von Dicyanperylene wurde die Palette der Elektronen-Transfer-Sensibilisatoren zusätzlich erweitert.

VIII. Literatur

1. A.Windaus, J.Brunken, J.Liebigs Ann.Chem. 460 (1928), 225.
2. a) H.Kautsky, H.de Bruijn, R.Neuwirth, W.Baumeister, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 66 (1933), 1588.
b) H.Kautsky, H.de Bruijn, Naturwiss. 19 (1931), 1043.
3. a) C.S.Foote, S.Wexler, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964), 3879.
b) E.J.Corey, W.C.Taylor, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964), 3881.
4. a) G.O.Schenck, K.Ziegler, Naturwiss. 32 (1944), 157.
b) G.O.Schenck, Naturwiss. 35 (1948), 28.
c) G.O.Schenck, Angew.Chem. 69 (1957), 579.
5. K.Gollnick, Adv.Photochem. 6 (1968), 1.
6. a) C.S.Foote, Acc.Chem.Res. 1 (1968), 104.
b) R.W.Denny, A.Nickon, Org.React. 20 (1973), 133.
c) D.R.Kearns, Chem.Rev. 71 (1971), 395.
d) A.A.Gorman, M.A.J.Rodgers, Chem.Soc.Rev. 10 (1981), 205.
e) H.H.Wasserman, R.W.Murray (Hrsg.), "Singlet Oxygen", Acad. Press, New York 1979.
7. G.O.Schenck, K.Gollnick, G.Buchwald, G.Ohloff, S.Schroeter, J.Liebigs Ann.Chem. 674 (1964), 93.
8. D.H.R.Barton, R.K.Haynes, G.Leclerc, P.D.Magnus, J.D.Menzies, J.Chem. Soc. Perkin Trans.I (1975), 2055.
9. J.Eriksen, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980), 6083.
10. a) K.Gollnick in "Radiation Research: Biomedical, Chemical, and Physical Perspectives"; O.F.Nygaard, H.J.Adler, W.K.Sinclair (Hrsg.), Acad. Press, New York 1976, S. 590.
b) B.Franck, Angew.Chem. 94 (1982), 327.
11. A.U.Khan, M.Kasha, Ann.N.Y.Acad.Sci. 171 (1970), 24.
12. J.N.Pitts Jr., B.J.Finlayson, Angew.Chem. 14 (1975), 18.
13. N.J.Krinsky, Trends Biochem.Sci. 2 (1977), 35.
14. H.F.Schäfer, F.E.Harris, J.Chem.Phys. 48 (1968), 4946.
15. D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 6554.
16. K.Kawaoka, A.U.Khan, D.R.Kearns, J.Chem.Phys. 46 (1967), 1842.
17. A.U.Khan, D.R.Kearns, J.Chem.Phys. 48 (1968), 3272.
18. a) P.B.Merkel, D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 1029.
b) P.B.Merkel, D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 7244.

19. D.Evans, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1969), 367.
20. a) W.Bader, E.A.Ogryzlo, Disc.Far.Soc. 37 (1964), 46.
b) J.F.Noxon, Can.J.Phys. 39 (1961), 1110.
c) K.Gollnick, G.Schade, Tetr.Lett. (1973), 857.
d) D.Haisch, Dissertation Universität München, 1976.
21. H.H.Seliger, Anal.Biochem. 1 (1960), 60.
22. a) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 537.
b) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 91 (1969), 5358.
c) A.P.Schaap, K.Kees, A.L.Thayer, J.Org.Chem. 40 (1975), 1185.
23. H.H.Wasserman, J.R.Scheffer, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967), 3073.
24. K.Gollnick, T.Franken, G.Schade, G.Dörhöfer, Ann.N.Y.Acad.Sci. 171 (1970), 89.
25. G.O.Schenck, K.Gollnick, in "1.4-Cycloaddition Reactions", J.Hamer (Hrsg.), Acad. Press, New York 1967, S. 225.
26. a) P.D.Bartlett, A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970), 3223.
b) J.H.Wieringa, J.Strating, H.Wynberg, W.Adam, Tetr.Lett. (1972), 169.
27. A.P.Schaap, K.A.Zaklika, in "Singlet Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Hrsg.), Acad. Press, New York 1979, S. 173.
28. K.Gollnick, H.J.Kuhn, in "Singlet Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Hrsg.), Acad. Press, New York 1979, S. 287.
29. G.O.Schenck, D.E.Dunlap, Angew.Chem. 68 (1956), 248.
30. G.O.Schenck, Angew.Chem. 64 (1952), 12.
31. a) H.Leonhardt, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67 (1963), 791.
b) D.Rehm, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73 (1969), 834.
c) D.Rehm, A.Weller, Isr.J.Chem. 8 (1970), 259.
32. R.S.Davidson, Adv.Phys.Org.Chem. Vol.19 (1983), 1.
33. S.L.Mattes, S.Farid, in Organic Photochemistry, Vol 6, A.Padwa (Hrsg.), Marcel Dekker INC., New York 1983, S. 233.
34. A.K.Chibisov, Russ.Chem.Rev. 50 (1981), 615.
35. D.H.R.Barton, G.Leclerc, P.D.Magnus, I.D.Menzies, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1972), 447.
36. a) R.K.Haynes, Aust.J.Chem. 31 (1978), 121.
b) R.K.Haynes, Aust.J.Chem. 31 (1978), 131.
37. R.Tang, H.J.Yue, J.F.Wolf, F.Mares, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 5248.
38. E.L.Clennan, W.Simmons, C.W.Almgren, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 2098.

39. a) S.F.Nelsen, R.Akaba, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 2096.
b) S.F.Nelsen, D.L.Kapp, M.F.Teasley, J.Org.Chem. 49 (1984), 579.
40. Y.Kabe, T.Takato, K.Keno, W.Ando, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 8174.
41. J.Eriksen, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 82 (1978), 2659.
42. L.T.Spada, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980), 392.
43. A.P.Schaap, K.A.Zaklika, B.Kaskar, L.W.-M.Fung, J.Am.Chem.Soc. 102 (1980), 389.
44. L.E.Manning, M.K.Kramer, C.S.Foote, Tetr.Lett. (1984), 2523.
45. K.Gollnick, in "Singlet Oxygen", B.Ranby, J.F.Rabek (Hrsg.), John Wiley, New York 1978, S. 111.
46. A.Ledwith, Acc.Chem.Res. 5 (1972), 133.
47. a) R.A.Neunteufel, D.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 4080.
b) M.Yamamoto, T.Asanuma, Y.Nishijima, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1975), 53.
c) T.Asanuma, T.Gotoh, A.Tsuchida, M.Yamamoto, Y.Nishijima, J.Chem.Soc. Chem.Comm. (1977), 485.
48. J.K.Crandall, W.H.Machleder, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 7292.
49. T.Greibrokk, Tetr.Lett. (1973), 1663.
50. K.Gollnick, A.Schnatterer, Photochem.Photobiol. (1986), im Druck.
51. G.O.Schenck, O.A.Neumüller, S.Schroeter, G.Ohloff, J.Liebigs Ann.Chem. 687 (1965), 26.
52. J.Santamaria, Tetr.Lett. (1981), 4511.
53. D.S.Steichen, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 1855.
54. a) L.E.Manning, C.J.Gu, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 87 (1983), 40.
b) D.C.Dobrowolski, P.R.Ogilby, C.S.Foote, J.Phys.Chem. 87 (1983), 2261.
55. Y.Araki, D.C.Dobrowolski, T.E.Goyne, D.C.Hanson, Z.Q.Jiang, K.I.Lee, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 4570.
56. A.Albini, S.Spreti, Gazetta Chim.Ital. 115 (1985), 227.
57. H.Paur, Dissertation Universität München, 1982.
58. J.M.Achord, C.L.Hussey, Anal.Chem. 52 (1980), 601.
59. F.Wilkinson, in "Organic Molecular Photophysics", Vol.2, J.B.Birks (Hrsg.) J.Wiley, New York 1975, S. 95.
60. A.P.Schaap, L.Lopez, S.D.Gagnon, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983), 663.
61. T.J.Kemp, J.P.Roberts, Trans.Faraday Soc. 65 (1969), 725.
62. N.Turro, Modern Molecular Photochemistry, the Benjamin/Cummings Publishing Co., INC, California 1978.
63. R.G.Brown, D.Phillips, Trans.Faraday Soc. II 70 (1974), 630.

64. F.D.Lewis, Adv.Photochem. 13 (1986), 165.
65. M.A.Fox, Adv.Photochem. 13 (1986), 237.
66. A.Schnatterer, Diplomarbeit Universität München, 1982.
67. T.Wilson, A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. 93 (1971), 4126.
68. H.Shizuka, M.Nakamura, T.Morita, J.Phys.Chem. 84 (1980), 989.
69. K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. (1984), 185.
70. K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. (1984), 2735.
71. L.P.Ellinger, Polymer 5 (1964), 559.
72. J.W.Breitenbach, O.F.Olaj, F.Wehrmann, Monatsh.Chem. 95 (1964), 1007.
73. C.E.H.Bawn, A.Ledwith, S.-L.Yang, Chem.Ind. (1965), 769.
74. S.McKinley, J.V.Crawford, C.-H.Wang, J.Org.Chem. 31 (1966), 1963.
75. R.A.Crellin, M.C.Lambert, A.Ledwith, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1970), 682.
76. R.A.Crellin, A.Ledwith, Macromolecules 8 (1975), 93.
77. S.L.Mattes, S.Farid, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983), 1386.
78. G.Wittig, W.Gauß, Chem.Ber. 80 (1947), 363.
79. R.K.Haynes, M.K.S.Probert, I.D.Wilmot, Aust.J.Chem. 31 (1978), 1737.
80. K.Mizuno, K.Murakami, N.Kamiyama, Y.Otsuji, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1983), 462.
81. W.R.Ware, J.D.Holmes, D.R.Arnold, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974), 7861.
82. W.Brügel, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution, Dr.Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967, S. 70.
83. M.C.Kloetzel, J.Am.Chem.Soc. 62 (1940), 3405.
84. E.Buchta, G.Schaeffer, J.Liebigs Ann.Chem. 597 (1955), 129.
85. M.A.Valeur, Bull.Soc.Chim.France (3) 29 (1903), 683.
86. A.Griesbeck, Dissertation Universität München, 1984.
87. K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. (1985), 173.
88. W.H.Richardson, V.F.Hodge, D.L.Stigall, M.B.Yelvington, F.C.Montgomery, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974), 6652, und dort zitierte Literatur.
89. Y.Sawaki, Y.Ogata, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 6983.
90. J.Kamiya, T.Sugimoto, Bull.Chem.Soc.Japan 54 (1981), 25.
91. R.C.P.Cubbon, C.Hewlett, J.Chem.Soc. (C) (1968), 2978.
92. H.R.Gersman, A.F.Bickel, J.Chem.Soc. (B) (1971), 2230.
93. J.P.Wibaut, H.B.v.Leeuwen, B.v.d.Wal, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 73 (1954), 1033.
94. W.H.Richardson, R.F.Steed, J.Org.Chem. 32 (1967), 771.
95. M. Mühlstadt, J.Graefe, Chem.Ber. 100 (1967), 223.
96. M.W.Klett, R.P.Johnson, Tetr.Lett. (1984), 1107.

97. R.P.Johnson, in Organic Photochemistry Vol 7, A.Padwa (Hrsg.), Marcel Dekker INC, New York 1985, S. 75.
98. R.D.Bach, Tetr.Lett. (1968), 5841.
99. C.F.Koelsch, J.Org.Chem. 3 (1938), 456.
100. a) R.Noyori, S.Makino, H.Takaya, J.Am.Chem.Soc. 93 (1971), 1272.
b) A.E.Hill, G.Greenwood, H.M.R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 1338.
c) H.M.R.Hoffmann, Angew.Chem. 85 (1973), 877.
101. N.J.Turro, Y.Ito, M.-Chow, W.Adam, O.Rodriguez, F.Yany, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 5836.
102. P.D.Bartlett, R.E.McCluney, J.Org.Chem. 48 (1983), 4165.
103. a) W.R.Wadt, W.A.Goddard III, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975), 3004.
b) L.B.Harding, W.A.Goddard III, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 7180.
c) D.Cremer, J.Am.Chem.Soc. 101 (1979), 7199.
d) K.Yamaguchi, S.Yabushita, T.Fueno, S.Kato, K.Morokuma, S.Iwata, Chem. Phys.Lett. 71 (1980), 563.
104. L.A.Hull, J.Org.Chem. 43 (1978), 2780.
105. R.Criegee, Angew.Chem. 87 (1975), 765.
106. a) J.O.Edward, R.H.Pater, R.Curci, F.DiFuria, Photochem.Photobiol. 30 (1979), 63.
b) R.Curci, M.Fiorentino, L.Trosi, J.O.Edward, R.H.Pater, J.Org.Chem. 45 (1980), 4758.
c) G.Cicala, R.Curci, M.Fiorentino, O.Laricchiuta, J.Org.Chem. 47 (1982), 2670.
107. R.W.Murray, V.Ramachandran, Photochem.Photobiol. 30 (1979), 187.
108. C.H.Hassall, Org.React. 9 (1957), 73.
109. a) J.G.Aston, J.D.Newkirk, J.Am.Chem.Soc. 73 (1951), 3900.
b) A.W.Fort, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962), 2620, 2625.
110. N.J.Turro, P.A.Leermakers, H.R.Wilson, D.C.Neckers, G.W.Byers, G.F.Vesley, J.Am.Chem.Soc. 87 (1965), 2613.
111. W.Adam, I.Erden, Angew.Chem. 90 (1978), 223.
112. W.Adam, A.Abzerreca, J.-C.Liu, F.Yany, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977), 5768.
113. N.J.Turro, P.Lechtken, N.E.Schore, G.B.Schuster, H.-C.Steinmetzer, A.Yetka, Acc.Chem.Res. 7 (1974), 97.
114. W.Adam, Pure Appl.Chem. 52 (1980), 2591.
115. a) K.Gunderman, Topics in Current Chemistry 46 (1974), 63.
b) F.McCapra, Prog.Org.Chem. 8 (1971), 231.
c) E.H.White, J.D.Miano, C.J.Watkins, E.J.Breaux, Angew.Chem. 86 (1974), 292.

116. P.D.Bartlett, M.Landis, in "Singlet Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Hrsg.), Acad. Press, New York 1979, S. 243.
117. W.Adam, in "The Peroxides", S.Patai (Hrsg.), J.Wiley, New York 1983, S. 829.
118. S.P.Schmidt, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978), 5559.
119. G.B.Schuster, Acc.Chem.Res. 12 (1979), 366.
120. G.B.Schuster, Adv.Phys.Org.Chem. Vol.18 (1982), S. 187.
121. a) D.M.Hercules, Science 145 (1964), 808.
b) E.A Chandross, F.I.Sonntag, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964), 3179.
c) K.S.V.Santhanam, A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc. 87 (1965), 139.
122. B.G.Dixon, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981), 3068.
123. V.A.Belyakov, R.F.Vassil'ev, Photochem.Photobiol. 11 (1970), 179.
124. I.Kamiya, T.Sugimoto, Bull.Chem.Soc.Japan 50 (1977), 2442, und dort zitierte Literatur.
125. H.Siegerman, in "Technique of Electroorganic Synthesis", A.Weissberger (Hrsg.), Vol V, J.Wiley, New York 1975, S. 667.
126. H.G.O.Becker et al., Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, Tabelle 14.3, S. 451-455.
127. G.B.Hoey, D.O.Dean, C.T.Lester, J.Am.Chem.Soc. 77 (1955), 391.
128. K.Gollnick, A.Griesbeck, Tetrahedron 40 (1984), 3235.
129. K.Gollnick, A.Schnatterer, Tetr.Lett. (1985), 5029.
130. A.Raphalen, G.Sturtz, Bull.Soc.Chim.France (1971), 2962.
131. A.A.Frimer, T.Farkash, M.Sprecher, J.Org.Chem. 44 (1979), 989.
132. C.Ouannes, T.Wilson, J.Am.Chem.Soc. 90 (1968), 6228.
133. M.J.Thomas, C.S.Foote, Photochem.Photobiol. 27 (1978), 683.
134. H.Staudinger, K.Dyckerhoff, H.W.Klever, L.Ruzicka, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58 (1925), 1079.
135. W.Adam, H.C.Steinmetzer, Angew.Chem. 84 (1972), 590.
136. N.J.Turno, M.-F.Chow, Y.Ito, in "Singlet Oxygen", B.Ranby, J.F.Rabek (Hrsg.), J.Wiley, New York 1978, S. 174.
137. P.R.Story, J.R.Burgess, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967), 726.
138. C.B.Lee, D.R.Taylor, J.Chem.Soc.Perkin I (1977), 1463.
139. C.B.Lee, D.R.Taylor, J.Chem.Res. (1977), 136.
140. C.B.Lee, R.J.J.Newmann, D.R.Taylor, J.Chem.Soc.Perkin I (1978), 1161.
141. a) H.-A.Chia, B.E.Kirk, D.R.Taylor, J.Chem.Soc.Perkin I (1974), 1209.
b) D.E.Kirk, D.R.Taylor, J.Chem.Soc.Perkin I (1974), 1844.
142. S.L.Mattes, S.Farid, J.Chem.Soc.Chem.Comm. (1980), 126.

143. H.Schilling, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 46 (1913), 292.
144. H.Beyer, H.Fritsch, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 74 (1941), 494.
145. A.Zinke, F.Linner, O.Wolfbauer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 58 (1925), 323.
146. A.Pongratz, Monatsh.Chem. 48 (1927), 586.
147. A.Zweig, W.Hodgson, W.H.Jura, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964), 4124.
148. G.O.Schenck, Dechema-Monographien 24 (1955), 105.
149. I.M.Heilbronn, J.S.Heaton, Org.Synth., Coll.Vol.I (1956), 207.
150. Beilsteins Handbuch der Org. Chemie, Bd.V, 4.Ergänzungswerk, Springer Verlag, Berlin 1980, S. 2364.
151. D.Lenoir, Synthesis (1977), 553.
152. K.v.Auwers, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 68 (1935), 1346.
153. P.Pfeiffer, A.Wizinger, J.Liebigs Ann.Chem. 461 (1928), 132.
154. C.D.Hurd, C.N.Webb, J.Am.Chem.Soc. 49 (1927), 546.
155. E.Bergman, A.Bondi, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 64 (1931), 1455.
156. Mme.Ramart-Lucas, M.E.Salmon-Legagneur, Bull.Soc.Chim.France (4) 45 (1929), 718.
157. K.Sisido, H.Nozaki, J.Am.Chem.Soc. 70 (1948), 776.
158. H.Schnackenberg, R.Scholl, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 36 (1903), 654.
159. I.B.Repinskaya, A.D.Abramov, N.A.Kuklina, V.A.Koptyng, J.Org.Chem.USSR 15 (1979), 1973.
160. L.P.Ellinger, J.Feeney, A.Ledwith, Monatsh.Chem. 96 (1965), 131.
161. W.Tadros, A.B.Sakla, A.A.A.Helmy, J.Chem.Soc. (1961), 2687.
162. K.Ziegler, W.Sauermilch, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 63 (1930), 1851.
163. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 15., überarbeitete Auflage S. 501, Variante C.
164. D.M.Hilvert, M.D.Jacobs, T.H.Morton, Org.Prep.Proc.Int. 13 (1981), 197.
165. L.Skattebøl, Tetr.Lett. (1961), 167.
166. E.V.Dehmlow, S.S.Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim (1980), S. 216.
167. W.von E.Doering, P.M.LaFlamme, Tetrahedron 2 (1958), 75.
168. R.Fittig, C.Wurster, J.Liebigs Ann.Chem. 195 (1879), 147.
169. L.I.Smith, H.H.Hoehn, Org.Synth. Vol. 20 (1940), 47.
170. D.O.Dean, W.B.Dickinson, O.R.Quayle, C.T.Lester, J.Am.Chem.Soc. 72 (1950), 1740.
171. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, 15., überarbeitete Auflage, S. 773, Tabelle E.12.

Lebenslauf

Name:	Schnatterer, Albert
Geboren:	12. April 1956 in Schwabmünchen, Kreis Augsburg
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind
Eltern:	Albert Schnatterer, Landwirt Anna Schnatterer, geb. Albenstetter
Schulbildung:	1962 - 1967 Volksschule Hiltenfingen, Kr. Augsburg 1967 - 1976 Carl-von-Linde-Gymnasium, Kempten Juni 1976 Abitur
Studium:	1976 - 1982 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München Mai 1979 Diplomchemiker-Vorprüfung Mai 1981 Mündliche Diplomhauptprüfung Juli 1981 - Anfertigung einer Diplomarbeit unter April 1982 Anleitung von Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München Juli 1982 - Anfertigung einer Dissertation unter Nov. 1985 Anleitung von Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher Werdegang:	seit Juli 1982 Wiss. Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität München

